VISIT…

В. Н. АЛЕКСАНДРОВ
В. И. ЕМЕЛЬЯНОВ

ОТРАВЛЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

В. Н. Александров,
В. И. Емельянов

ОТРАВЛЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

Под редакцией доктора химических наук,

ББК 68.69
А46
УДК 623.459 (07)

Редактор *А. П. Волков*

Александров В. Н., Емельянов В. И.
А46 Отравляющие вещества: Учебное пособие. 2-е изд., перераб. и доп.
271 с.

ВВЕДЕНИЕ

Первая мировая война. На Западном фронте войска кайзеровской Германии ведут боевые действия против англо-французских, на Восточном фронте — против русских войск. К концу 1914 г. оба фронта стабилизировались. Войска воюющих сторон зарылись в землю, созданы мощные оборонительные системы. Каждое наступление для прорыва обороны требовало затраты огромного количества боеприпасов, больших человеческих жертв. Генеральные штабы ищут возможности переломить установившееся примерное равновесие в свою пользу.

На Западном фронте в Бельгии, вдоль р. Ипр, все атаки германской армии отражались хорошо организованной обороной англо-французских войск. 22 апреля 1915 г. в 17 ч со стороны немецких позиций между пунктами Биксшуте и Лангемарк над поверхностью земли появилась полоса белесовато-зеленоватого тумана. Через 5—8 мин этот необычный туман продвинулся на тысячу метров и бесшумной гигантской волной накрыл позиции французских войск. Находившиеся в траншеях солдаты и офицеры неожиданно стали задыхаться в этой волне — волне ядовитого газа хлора. Хлор обжигал органы дыхания, разъедал легкие. Пораженные газом падали, непораженные, беззащитные перед ядовитым газом и охваченные паникой, бежали.

Немецкие войска на фронте 6 км выпустили из 5730 баллонов за 5—8 мин 180 т хлора. В результате газовой атаки было отравлено 15 тыс. человек, из которых свыше 5 тыс. человек умерли на поле боя, а половина оставшихся в живых стали инвалидами. Эта атака вошла в историю как «черный день у Ипра» и считается началом химической войны. Она показала эффективность нового вида оружия при внезапном массиро-

ванном его применении против незащищенной живой силы.

В последующих газобаллонных атаках применялись как жидкий хлор, так и смеси хлора с удушающим веществом фосгеном. Эти смеси содержали обычно 25% фосгена, но иногда в летнее время доля фосгена достигала 75%.

Впервые подобная смесь была применена против русских войск на направлении главного удара немецкой армии на Восточном фронте — под Болимовом (зап. Варшавы). На фронте 12 км немецкие войска установили 12 тыс. баллонов, наполненных 264 т смеси хлора с фосгеном. На рассвете 31 мая 1915 г. после короткой артиллерийской подготовки начался газопуск, вслед за которым поднялась в атаку немецкая пехота, абсолютно уверенная в военном успехе на основе опыта 22 апреля. Несмотря на неожиданность для русских войск химического нападения и практическое отсутствие у них средств защиты, немецкая атака была отбита. Три немецкие пехотные дивизии в течение дня пять раз предпринимали атаки, но все они были отбиты обороняющимися частями и подходящими резервами.

Цели немецкого наступления не были достигнуты. Тем не менее в результате газопуска русские войска понесли большие потери в живой силе. В двух русских дивизиях было выведено из строя почти 9 тыс. человек, свыше тысячи из которых — со смертельным исходом.

Всего с апреля 1915 г. по ноябрь 1918 г. состоялось более 50 немецких газобаллонных атак. В этот же период против немецких войск было произведено 150 английских и 20 французских газопусков.

Несмотря на успехи первых газобаллонных атак, этот метод химической войны характеризовался и рядом очевидных недостатков. Круг пригодных для применения отравляющих веществ ограничивался газообразными продуктами. Перевозка и установка газовых баллонов трудно поддавались маскировке и осуществлялись под огнем противника, поэтому подготовка газопуска проводилась в основном в ночное время. В случае обнаружения разведкой противника готовящегося химического нападения артиллерия брала под постоянный обстрел позиции газовых баллонов, что было связано с опасностью поражения собственных войск.

Определенную роль в расширении номенклатуры применявшихся ОВ сыграло принятие на вооружение

так называемых газометов, представляющих собой короткие стволы диаметром 16—20 см с опорной плитой, вкапываемой в землю. Газометы заряжались минами, содержащими от 9 до 28 кг отравляющего вещества каждая. Стрельба производилась залпами одновременно из нескольких сотен газометов, что позволяло внезапно создавать в районе цели высокие концентрации ОВ, опасные даже при непродолжительном вдыхании.

Первые газометы с дальностью стрельбы 1—2 км появились в 1917 г. в армии Великобритании. На вооружение армии Германии поступили 180-мм газометы и 160-мм нарезные газометы с дальностью стрельбы до 1,6 и 3 км соответственно. Основными отравляющими веществами, применяемыми с помощью газометов, были удушающие — газообразный фосген, жидкие дифосген и хлорпикрин.

С газометами связано известное «чудо у Капоретто», когда германские войска внезапно обстреляли из 912 газометов минами с фосгеном итальянский батальон, занимавший ключевую оборонительную позицию в долине реки Изонцо близ г. Флич. За короткое время все живое в долине было уничтожено. На поле боя было найдено мертвыми более 500 человек, многие из которых были с надетыми противогазами. Германская ударная группировка с ходу прорвала итальянскую оборону и отбросила две дивизии.

В период с декабря 1917 г. по май 1918 г. немецкие войска произвели 16 газометных нападений на англичан. Однако потери последних были уже незначительными. С развитием средств противохимической защиты значение газометных атак все более снижалось.

Газометы дали новый толчок развитию артиллерийских средств применения отравляющих веществ. Первоначально применение ОВ артиллерией было малоэффективным. Большие трудности представляло снаряжение артиллерийских снарядов газообразными веществами. Полнота заполнения боеприпасов была непостоянной, что влияло на баллистику их полета и точность стрельбы. Небольшим был и коэффициент использования внутреннего объема боеприпаса: масса переносимого им отравляющего вещества составляла всего 10% от общей массы снаряда вместо 50% в газовых баллонах.

В результате усовершенствования орудий и химических боеприпасов уже к 1916 г. удалось повысить даль-

ность и точность артиллерийской стрельбы. С середины 1916 г. воюющие стороны начали широко применять ОВ артиллерийскими средствами. Применение ОВ средствами артиллерии резко сократило сроки подготовки химического нападения, сделало его менее зависимым от метеорологических условий и дало возможность применять ОВ в любых агрегатных состояниях: в виде газов, жидкостей, твердых веществ. Кроме того, появилась возможность поражать тылы противника. В боях под Верденом 7 мая 1916 г. германская артиллерия выпустила 13 800 снарядов, маркированных зеленым крестом (удушающие ОВ), а 22 июня 1916 г. за 7 ч беспрерывного обстрела — 125 тыс. таких же снарядов со 100 тыс. л удушающих ОВ. Французские войска 15 мая 1916 г. применили средствами артиллерии смеси фосгена с четыреххлористым оловом и треххлористым мышьяком, а 1 июля — смесь синильной кислоты с треххлористым мышьяком.

10 июля 1917 г. на Западном фронте в артиллерийских снарядах, маркированных синим крестом, германской артиллерией впервые был применен дифенилхлорарсин — твердое ОВ, мгновенно раздражающее верхние дыхательные пути. Противогаз того времени имел плохой противодымный фильтр, поэтому распыленный при взрыве дифенилхлорарсин проходил через него, вызывая сильный кашель и непрерывное чихание, в результате пораженный сбрасывал противогаз. В дальнейшем дифенилхлорарсин стал применяться в сочетании с удушающим ОВ, чтобы после сбрасывания противогаза происходило смертельное поражение фосгеном или дифосгеном. В снаряды помещали, например, раствор дифенилхлорарсина в смеси фосгена с дифосгеном (10 : 60 : 30).

Прусско-немецкое командование надеялось на серьезные боевые успехи в результате применения твердых мышьяксодержащих раздражающих веществ в комбинации с удушающими веществами. Однако успех этот был недолгим: армии стран Антанты установили в противогазовые коробки бумажные противодымные фильтры, которые явились надежной защитой от грубодисперсных частиц дымообразных отравляющих веществ.

Новый этап развития химического оружия в Германии начался с принятием на вооружение β,β′-дихлордиэтилсульфида (Lost) — жидкого вещества, обладающего общеядовитым и кожно-нарывным действием.

Впервые оно было применено 12 июля 1917 г. под г. Ипр в Бельгии в артиллерийских снарядах, маркированных желтым крестом, с целью срыва атаки англо-французских войск. В течение 4 ч по позициям союзников было выпущено 50 тыс. снарядов, содержащих 125 т β,β′-дихлордиэтилсульфида. Поражения различной степени получили 2490 человек. Наступление англо-французских войск на этом участке фронта было сорвано и смогло возобновиться лишь спустя три недели. Французы назвали новое отравляющее вещество по месту применения «ипритом», а англичане из-за его специфического запаха — «горчичным газом».

Свойства иприта проникать через пористые материалы и вызывать тяжелые поражения при контакте с кожей обусловили необходимость иметь защищающимся помимо противогаза защитную одежду и обувь. Невысокая летучесть и значительная стойкость этого вещества позволили применять его не только для непосредственного поражения живой силы, но и для заражения на длительный срок местности, отдельных сооружений и военной техники. Зараженные ипритом участки местности (так называемые «желтые пространства»), как правило, оставлялись противником. Союзники (США, Великобритания, Франция, Россия) быстро расшифровали иприт, но смогли организовать его производство лишь в 1918 г.

В общей сложности за годы первой мировой войны с обеих сторон было применено 12 тыс. т иприта, которым было поражено около 400 тыс. человек. Всего за первую мировую войну было произведено 180 тыс. т разнообразных ОВ, из которых применено около 125 тыс. т. Боевую проверку прошли не менее 45 различных химических веществ, среди них 4 кожно-нарывного, 14 удушающего и по крайней мере 27 раздражающего действия.

Общие потери от химического оружия оцениваются в 1,3 млн человек, в том числе до 100 тыс. человек со смертельным исходом.

Применение ОВ в первой мировой войне, ужасы ипритных и фосгенных поражений вызвали протест мировой общественности. После окончания войны по Версальскому мирному договору (1919 г.) Германии и ее военным союзникам были запрещены исследования, разработка и принятие на вооружение боевых отравляю-

щих веществ. Однако общественное мнение требовало общего запрещения применения химических средств истребления людей. Под давлением общественности этот вопрос обсуждался на международных конференциях в Вашингтоне (1921 г.), Генуе (1922 г.) и в Женеве (1925 г.).

Лицемерно осуждая химические средства ведения войны, империалистические государства в глубокой тайне продолжали исследования, разработку и принятие на вооружение ОВ. Так, США в 1921 г. на переговорах в Вашингтоне одобрили призыв к запрещению химических веществ, однако в том же году приступили к расширению своего центра военно-химических исследований — Эджвудского арсенала (штат Мэриленд), созданного в 1917 г., расширили испытательный полигон в Лейк-Херсте, создали при арсенале школу подготовки кадров для химической службы.

В 1929 г. был образован военно-химический центр в Италии, и с помощью немецкого химического концерна «И.Г.Фарбениндустри» была отработана технология производства ряда ОВ. Итальянская армия одной из первых после Германии подготовилась к химической войне. В ночь на 4 октября 1935 г. Италия напала на Абиссинию (ныне Эфиопия). Почти все боевые действия итальянских частей поддерживались химическим нападением с помощью авиации и артиллерии. Использовались также выливные авиационные приборы, рассеивающие жидкие ОВ. В Эфиопию было направлено 415 т ОВ кожно-нарывного действия и 263 т удушающих веществ. В период с декабря 1935 г. по апрель 1936 г. итальянская авиация совершила 19 крупномасштабных химических налетов на города и населенные пункты Абиссинии, израсходовав при этом 15 тыс. авиационных химических бомб. Из общих потерь абиссинской армии в 750 тыс. человек примерно третья часть приходилась на потери от химического оружия. Пострадало также большое количество мирного населения.

В 1923 г. при помощи Германии началось изучение отравляющих веществ в Японии, а к началу 30-х годов было организовано производство наиболее эффективных ОВ в арсеналах Тадонуими и Сагани. Японская армия использовала ОВ, в частности, во время войны с Китаем в 1937—1943 гг. Примерно 25% комплекта артиллерийских и 30% авиационных боеприпасов японской армии были в химическом снаряжении. В некото-

рых боях до 10% потерь китайских войск приходилось на потери от отравляющих веществ.

В Германии сразу после прихода к власти фашистов по распоряжению Гитлера возобновились работы в области военной химии. Начиная с 1934 г. в соответствии с планом верховного командования сухопутных войск эти работы приобрели целенаправленный наступательный характер, отвечающий агрессивной политике гитлеровского правительства.

Прежде всего на вновь созданных или модернизированных предприятиях началось производство известных ОВ, показавших наибольшую боевую эффективность в годы первой мировой войны, из расчета создания их запаса на 5 мес химической войны. Верховное командование фашистской армии считало достаточным иметь для этого примерно 27 тыс. т отравляющих веществ типа иприта и тактических рецептур на его основе: фосгена, адамсита, дифенилхлорарсина и хлорацетофенона. Одновременно велись интенсивные поисковые работы в области новых отравляющих веществ среди самых различных классов химических соединений. Эти работы в области ОВ кожно-нарывного действия ознаменовались получением в 1935—1936 гг. азотистых ипритов (N-lost) и «кислородного иприта» (O-lost).

В главной научно-исследовательской лаборатории концерна «И.Г. Фарбениндустри» в г. Леверкузене была обнаружена высокая токсичность некоторых фтор- и фосфорсодержащих соединений, ряд из которых был впоследствии принят на вооружение армии.

В 1936 г. был синтезирован табун, который с мая 1943 г. начал производиться в промышленном масштабе, в 1939 г. получен более токсичный по сравнению с табуном зарин, а в конце 1944 г. — зоман. Эти вещества ознаменовали собой появление у армии фашистской Германии нового класса смертельных ОВ нервно-паралитического действия, во много раз превосходящих по своей токсичности отравляющие вещества времен первой мировой войны.

В 1940 г. в Обербайерне (Бавария) вступил в строй крупный завод по производству иприта и ипритных рецептур, принадлежащий концерну «И.Г. Фарбениндустри». Его производственная мощность достигала 40 тыс. т отравляющего вещества в год.

Всего к началу второй мировой войны и в ее первые годы в Германии было построено не менее 20 новых

технологических установок по производству ОВ, которые помимо названных центров размещались в Людвигсхафене, Хюльсе, Вольфене, Урдингене, Аммендорфе, Фалькенхагене, Зеельце и других местах. Годовая мощность по производству различных ОВ превышала 100 тыс. т.

Американские военные руководители перед второй мировой войной основным способом ведения химической войны считали авиационные налеты, поскольку это позволяло внезапно и массированно применять химическое оружие как по войскам противника на поле боя, так и по его глубоким тылам. Возросшие в связи с этой доктриной потребности министерства обороны в химических боеприпасах не могли быть удовлетворены даже реконструированным и расширенным Эджвудским арсеналом, персонал которого составлял 8800 человек. В 1942 г. были созданы три новых государственных арсенала: Хантсвилл (штат Алабама), Пайн-Блафф (штат Арканзас) и Денвер[1] (штат Колорадо). В том же году начал строиться и через два года вступил в строй испытательный полигон Дагуэй (штат Юта) площадью 400 тыс. га, находящийся в пустыне у Большого Соленого озера в 128 км от г. Солт Лейк Сити. По американским данным, за годы второй мировой войны в США на 17 технологических установках было произведено 135 тыс. т различных отравляющих веществ, из которых более половины приходилось на иприт. Последним было снаряжено около 5 млн снарядов и 1 млн химических авиационных бомб.

Первоначально иприт предполагалось использовать против вражеских десантов на морском побережье. В период наметившегося перелома в ходе войны в пользу союзников создались серьезные опасения, что Германия решится на применение химического оружия. Это явилось основанием для решения американского военного командования о поставке ипритных боеприпасов в распоряжение войск на Европейском континенте. Планом предусматривалось создание запасов химического вооружения для сухопутных войск на 4 мес боевых действий и для ВВС — на 8 мес.

Транспортирование морем не обошлось без происшествий. Так, 2 декабря 1943 г. немецкая авиация под-

---

[1] Денверский арсенал в последующем получил название арсенала Скалистых Гор или Роки Маунтин.

вергла бомбардировке суда, находившиеся в итальянском порту Бари в Адриатическом море. Среди них оказался и американский транспорт «Джон Харвей» с грузом химических бомб в снаряжении ипритом. После повреждения транспорта часть ОВ смешалась с разлившимся маслом, и иприт распространился по поверхности гавани.

Моряки из состава команды транспорта и с других загоревшихся судов пытались вплавь добраться до берега. При этом никто из них не знал, что подвергнется действию ОВ, хотя многие впоследствии вспоминали, что чувствовали запах горчицы или чеснока. О заражении стало известно лишь спустя 14 ч, когда узнали о характере груза на американском транспорте, а у спасшихся моряков появились характерные признаки поражения ипритом. В общей сложности 83 человека погибли и 534 получили серьезные поражения. Это едва ли не единственный случай массового поражения людей отравляющим веществом во второй мировой войне.

Уже во время второй мировой войны в США осуществлялись широкие военно-биологические исследования. Для этих исследований предназначался открытый в 1943 г. в штате Мэриленд биологический центр Кемп-Детрик (позже он получил название Форт-Детрик). Там, в частности, началось изучение бактериальных токсинов, в том числе ботулинических.

В последние месяцы войны в Эджвуде и армейской аэромедицинской лаборатории Форт-Рукер (штат Алабама) развернулись поиски и испытания природных и синтетических веществ, воздействующих на центральную нервную систему и вызывающих у человека в ничтожных дозах психические или физические расстройства.

В тесном сотрудничестве с Соединенными Штатами Америки осуществлялись работы в области химического и биологического оружия в Великобритании. Так, в Кэмбриджском университете исследовательской группой Б. Сондерса в 1941 г. было синтезировано отравляющее вещество нервно-паралитического действия — диизопропилфторфосфат (DFP, PF-3). Вскоре в Саттон Оук близ г. Манчестера начала функционировать технологическая установка по производству этого ОВ.

Основным научным центром Великобритании стал Портон-Даун (Солсбери, графство Уилтшир), основанный еще в 1916 г. как военно-химическая исследователь-

ская станция. Производство отравляющих веществ осуществлялось также на химическом заводе в Ненскъюке (графство Корнуэлл). Согласно оценке Стокгольмского международного исследовательского института проблем мира (SIPRI), к концу войны в Великобритании хранились запасы около 35 тыс. т отравляющих веществ.

После второй мировой войны работы в США в области химических и биологических средств массового уничтожения не только не остановились, но продолжались все более ускоряющимися темпами. Созданное в 1962 г. командование войск материально-технического обеспечения возглавило руководство всеми исследовательскими и производственными военно-химическими центрами армии: арсеналами в Эджвуде, Денвере, Пайн-Блаффе, Форт-Детрике, государственным заводом в Ньюпорте (штат Индиана) и полигоном Дагуэй. Инвестиционная стоимость названных центров после их модернизации и расширения составила почти 1 млрд долларов. В них работают до 4000 офицеров и солдат и около 10 тыс. гражданских специалистов.

Помимо армии свои программы разработки и производства химического оружия выполняют военно-воздушные и военно-морские силы США. Они имеют свои научно-исследовательские центры. Основным центром ВВС, где конструируется и испытывается техника для переноса ОВ к цели по воздуху, является лаборатория вооружения ВВС на базе Эглин (штат Флорида). Аналогичные базы ВМС расположены близ городов Чайна Лейк и Окленд (штат Калифорния), в районе г. Вашингтон (федеральный округ Колумбия), а также в Далгрене (штат Вирджиния).

В первые послевоенные годы наибольшее внимание уделялось фосфорорганическим ОВ (ФОВ) нервно-паралитического действия типа зарин и зоман, намного превосходившим по токсичности все известные ранее вещества. Промышленное производство зарина началось в 1952 г. В середине 1961 г. в США начали производить малолетучее стойкое ФОВ под шифром VX, особенно опасное при попадании даже ничтожных количеств его на кожу.

Начатое в годы второй мировой войны изучение природных ядов и токсинов привело к появлению так называемого токсинного оружия — разновидности химического оружия, основанного на использовании поражающих свойств ядовитых веществ белкового строения, про-

дуцируемых микроорганизмами, некоторыми видами животных и растений. В ходе исследований были выделены и охарактеризованы различные типы ботулинического токсина, стафилококкового энтеротоксина, а также рицин.

Результатом работ в области природных и синтетических веществ, воздействующих на центральную нервную систему человека, явилось детальное исследование к 1962 г. 3-хинуклидинилового эфира бензиловой кислоты, имеющего шифр BZ.

В послевоенные годы в армии США на смену старых веществ раздражающего действия были приняты новые вещества — CS и CR. Оба вещества явились результатом совместных англо-американских исследований. Известны факты применения химического оружия армией США против КНДР (1951—1952 гг.) и Вьетнама (60-е годы).

За время боевых действий в Индокитае южновьетнамскими и американскими войсками было применено 6800 т одного только вещества CS. Американские специалисты практически испытали более 30 боевых систем переноса этого раздражающего вещества.

Запасы отравляющих веществ в армии США оцениваются в настоящее время примерно в 38 тыс. т, из которых почти половину составляют ОВ нервно-паралитического действия.

Федеративной Республике Германии, созданной после окончания второй мировой войны на части бывшей территории «третьего рейха», всеми международными документами запрещено заниматься исследованиями и разработками в области синтеза отравляющих веществ, их производства и военного применения.

Однако в обход всех соглашений в ФРГ продолжаются работы по совершенствованию химического оружия — теперь уже в рамках военной организации Североатлантического договора (НАТО) под эгидой Соединенных Штатов Америки. Этому способствуют как наличие в ФРГ достаточного числа квалифицированных кадров, так и развитая химическая промышленность, имеющая опыт производства высокотоксичных соединений.

Из меморандума МИД Германской Демократической Республики в ООН (1969 г.) следует, что в ФРГ на химических заводах компаний «Берингер» в Ингельгайме и Карлсруэ, «Кноль АГ» в Людвигсхафене,

«Хёхст АГ» во Франкфурте-на-Майне при необходимости может быть налажено производство современных отравляющих веществ.

На вооружении бундесвера состоят современные средства переноса отравляющих веществ, а на американских складах на территории ФРГ в районах Фишбаха, Рейнланд-Пфальца, Ханау, Мангейма и Масвейлера хранятся химические боеприпасы, снаряженные более 4 тыс. т ОВ.

Великобритания имеет свой крупный государственный исследовательский центр в Портон-Дауне. В послевоенное время в нем была разработана технология производства раздражающих веществ CS и CR, а, согласно подтвержденным правительством сообщениям газет, на добровольцах испытывались ОВ нервно-паралитического действия, которые производились на опытных установках. Каждый год в Портон-Дауне проходят всестороннюю оценку около 100 тыс. химических соединений, поставляемых химическими фирмами, учебными заведениями и научно-исследовательскими организациями страны.

На химическом заводе в Ненскъюке производятся раздражающие вещества, которые, вероятно, поставляются также армии и полиции США и других стран. На полигоне в Оттерберне (графство Нортумберлэнд) британские войска отрабатывают вопросы применения этих веществ.

Густонаселенная Англия испытывает известные затруднения в организации крупномасштабных испытаний химического и биологического оружия. После некоторых поисков специалисты США и Великобритании еще в предвоенный период выбрали на территории Канады, в 240 км южнее Калгари близ г. Саффилд, участок прерий площадью около 2600 км². Саффилдская экспериментальная станция была основана в 1941 г. с целью проведения полевых испытаний различных ОВ в соответствии с трехсторонним соглашением между Великобританией, США и Канадой. В настоящее время станция именуется Организацией оборонных исследований (DRES) и насчитывает в своих лабораториях около 300 специалистов.

Согласно сообщениям печати, развернуты работы по выполнению программы химического перевооружения во Франции. Химические предприятия близ г. Тулузы и в местечке Пон-де-Клэ под Гренобле в состоянии про-

изводить отравляющие вещества нервно-паралитического действия.

Достаточно серьезные, однако малоизвестные работы в области химического оружия проводятся в Италии, Испании, Дании, Бельгии, Голландии, Швеции, Израиле, ЮАР, Японии.

О смертоносной силе химического оружия следует знать и помнить людям доброй воли всех наций и народов. Необходимо объединить усилия всех здравомыслящих людей в борьбе за запрещение этого оружия как одного из видов оружия массового поражения.

Глава 1

ХАРАКТЕРИСТИКА ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

1.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Отравляющими веществами (ОВ) называются ядовитые соединения, применяемые для снаряжения химических боеприпасов. Отравляющие вещества являются главными компонентами химического оружия. **Под химическим оружием** понимают оружие массового поражения, действие которого основано на токсических свойствах химических веществ. Другими компонентами этого оружия являются средства боевого применения ОВ (носители, а также приборы и устройства управления, используемые для доставки ОВ к цели).

Из определения следует, что далеко не все ядовитые соединения можно назвать ОВ, а только те, которые способны вызвать поражение человека или животных помимо их воли, в частности в боевых условиях.

Ясно, что для нанесения человеку или животному поражения ОВ должно каким-то образом воздействовать на организм. Боеприпасы огнестрельного оружия, например, оказывают на него механическое действие, вызывая разрыв мышц, тканей, раздробление костей. В результате человек временно выходит из строя или погибает.

Отравляющие вещества также могут либо сделать человека неспособным выполнять стоящие перед ним задачи в течение определенного промежутка времени, либо привести его к гибели в результате общего заболевания (поражения). Для этого ОВ должны попасть внутрь организма или воздействовать на поверхность кожных покровов, слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей.

Основными путями проникновения ОВ внутрь организма следует считать органы дыхания и кожу. Первый путь называется ингаляционным (лат. inhalatum — вдыхать), второй — резорбтивным (лат. resorbeo — поглощать). Кроме того, возможно попадание ОВ в организм через раневые поверхности и через желудочно-кишечный тракт. Последний путь обычно называют пероральным (лат. peroralis — через рот). Во всех этих случаях ОВ попадает в кровяное русло, разносится кровью ко всем органам и тканям, что чаще всего сопровождается общим поражением или гибелью организма.

При контакте ОВ с поверхностью кожи помимо всасывания их через кожу и попадания в кровяное русло (резорбции) в ряде случаев происходит местное поражение кожных покровов, которое может выражаться раздражением, воспалением и покраснением кожи, образованием пузырей, язв, а иногда сопровождаться болевыми ощущениями. Многие ОВ оказывают на организм местное раздражающее действие, особенно на поверхностях слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей.

Большинство современных ОВ представляют собой жидкости или твердые тела. Некоторые ОВ при нормальных условиях являются газообразными соединениями. Состояние, в котором ОВ находится в момент применения, вызывая при этом максимальный эффект в поражении живой силы, называют **боевым состоянием**. Для газообразных ОВ их обычное состояние и является боевым состоянием. Для жидких и твердых ОВ оно характеризуется степенью дисперсности (раздробленности) вещества.

Различают следующие боевые состояния отравляющих веществ:

парообразное, когда ОВ находится в атмосфере в виде пара или газа;

аэрозольное, когда жидкие или твердые ОВ взвешены в воздухе в виде частиц различного размера: от тонкодисперсных диаметром до 10 мкм (туман, дым) до грубодисперсных диаметром свыше 10 мкм (морось, крупные частицы дыма);

капельно-жидкое.

Поражающее действие ОВ, проникающих в организм через органы дыхания (при ингаляции), характерно главным образом для парообразного и аэрозольного (туманообразного, дымообразного) боевых состо-

яний. Поражение через кожные покровы (при резорбции) может происходить во всех боевых состояниях ОВ, за исключением твердого аэрозоля (дыма).

Для одного и того же ОВ может быть несколько боевых состояний. Так, вещество HD может находиться после применения в виде пара, аэрозоля или капель, и все эти состояния HD являются боевыми. Однако замерзший твердый HD не находится в боевом состоянии, поскольку в таком виде он практически не вызывает поражения.

Эффективность действия ОВ в том или ином боевом состоянии зависит исключительно от их токсических свойств. Целесообразность же достижения того или иного боевого состояния определяется многими факторами, в том числе способами и средствами применения, боевыми свойствами ОВ, метеорологическими условиями.

Отравляющие вещества могут переводиться в боевое состояние различными способами, в основе которых лежат те или иные методы дробления и распыления веществ во время их освобождения из боевых оболочек. При разрыве химических боеприпасов ствольной, реактивной артиллерии и минометов, химических боеголовок ракет, при разрыве химических авиационных бомб и химических фугасов используется сила взрыва этих боеприпасов.

При выливании с определенных высот из выливных авиационных приборов и распылении с использованием других транспортных средств ОВ диспергируются воздухом или газами. При испарении или возгонке ОВ из специальных подвижных или неподвижных аппаратов-термогенераторов или пиротехнических устройств имеет место термогенерирование пара или аэрозоля.

Химические боеприпасы взрывного действия, применяемые с помощью ракет, авиации, ствольной и реактивной артиллерии, могут иметь контактные, а также неконтактные или дистанционные взрыватели. В первом случае раскрытие боеприпаса происходит при контакте с твердой преградой, во втором случае — на высоте нескольких метров или десятков метров над землей.

С помощью отравляющих веществ возможно решение задач уничтожения или выведения из строя незащищенной живой силы, а также живой силы со средствами защиты только органов дыхания или органов дыхания и кожи. В зависимости от конкретно поставлен-

ных целей с помощью различных ОВ, способов и средств их применения может быть заражен практически только приземный слой атмосферы. Для этого ОВ должно быть переведено в атмосферу в виде газа, пара или тонкодисперсного аэрозоля. Однако возможно и заражение местности вместе с находящимися на ней живой силой, вооружением, военной техникой и различными объектами. В этом случае отравляющее вещество должно быть распределено на местности преимущественно в капельно-жидком состоянии или в виде грубодисперсного аэрозоля и сохранять поражающее действие в течение некоторого времени. При этом одновременно может иметь место и заражение атмосферы паром данного ОВ вследствие испарения его с зараженных поверхностей. Отсюда следует, что ОВ должно обладать определенной совокупностью физических, физико-химических, химических и боевых свойств, которые позволяли бы с высокой эффективностью применять его в боевой обстановке. В полной зависимости от этой совокупности свойств находятся средства и способы применения ОВ. Свойства ОВ как химических соединений являются основой для решения проблем защиты от них. Знание физических и химических свойств ОВ облегчает их обнаружение, идентификацию, а также обеззараживание (дегазацию).

1.2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Физические и физико-химические свойства ОВ формируют представление о них как о реальных материальных веществах, позволяют сделать выводы о военном назначении ОВ, способах и средствах их применения, об их устойчивости и продолжительности действия, о возможности их обнаружения. Важно и то, что эти свойства в значительной степени определяют мероприятия по защите от ОВ, средства и способы их обеззараживания и уничтожения.

1.2.1. Плотность

Плотность ρ — это масса однородного вещества в единице его объема. Ее обычно выражают в г/см^3 или кг/м^3.

Плотность вещества зависит от температуры, поэтому при числовых значениях плотности указывают температуру, при которой получены эти значения, например для иприта ρ 1,2741 г/см³ (20° С); ρ 1,2790 г/см³ (15° С) или ρ^{20} 1,2741 г/см³; ρ^{15} 1,2790 г/см³.

Часто применяется понятие относительной плотности, которая представляет собой отношение массы вещества к массе равного объема другого (стандартного) вещества при определенных физических условиях или, что то же самое, отношение плотностей этих веществ.

Плотность жидких веществ обычно определяют по отношению к плотности дистиллированной воды при температуре 4° С и давлении 760 мм рт. ст. Относительная плотность жидкостей обозначается буквой *d* и является безразмерной величиной. Числовыми индексами при букве *d* указывают условия определения. Так, константа для вещества GB d_4^{20} 1,0943 означает, что плотность GB, измеренная при 20° С, в 1,0943 раза больше плотности воды при 4° С. В данном случае относительная плотность практически совпадает по числовому значению с истинной, потому что масса одного кубического сантиметра воды при 4° С составляет приблизительно (с точностью до 0,01%) 1 г.

При определении относительной плотности газообразных и парообразных веществ в качестве стандарта обычно принимают сухой атмосферный воздух при нормальных физических условиях, т. е. при 0° С и давлении 760 мм рт. ст. Например, плотность пара вещества CG (фосгена) по воздуху равна 3,48, плотность пара AC (синильной кислоты) — 0,947, GB — 4,86.

Плотность веществ, как правило, убывает с ростом температуры и растет с повышением давления. Для некоторых тел в определенном интервале температур наблюдается обратная зависимость плотности от температуры. Типичным примером является вода, плотность которой имеет максимум при 4° С, убывая как при нагревании, так и при охлаждении.

При переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое плотность изменяется скачкообразно: резко уменьшается при переходе жидкости в газообразное состояние и, как правило, увеличивается при ее затвердевании.

Плотность ОВ определяет их распределение в атмосфере и на местности. Если газообразные ОВ и пары жидких и твердых ОВ тяжелее воздуха (что наблю-

дается в подавляющем большинстве случаев), то концентрация ОВ в воздухе будет максимальной у поверхности земли, уменьшаясь по высоте. Возможны застои газов или паров таких ОВ в низинах, лощинах, в траншеях, подвалах домов.

Жидкие ОВ, имеющие плотность выше, чем вода, при попадании в водоемы будут опускаться на дно, что затруднит обнаружение и идентификацию этих веществ в случае их плохой растворимости в воде.

Плотность жидких и твердых ОВ обусловливает и время существования их аэрозолей. Облака аэрозолей ОВ, имеющих высокую плотность, быстрее разрушаются, и частицы таких аэрозолей быстрее оседают на землю по сравнению с частицами ОВ, имеющих меньшую плотность, образуя зараженные участки местности и заражая поверхности различных объектов.

1.2.2. Растворимость

Важной характеристикой ОВ является их растворимость, т. е. способность образовать в смеси с одним или несколькими другими веществами однородные системы — растворы.

Количественно растворимость характеризуется концентрацией насыщенного раствора. Чаще всего ее выражают максимальным числом граммов вещества, которое можно растворить в 100 г растворителя при заданной температуре. Нередко растворимость приводится в процентах. Эта величина показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 100 г раствора.

Говоря о растворимости твердых и жидких веществ, всегда надо указывать температуру, с повышением которой растворимость обычно возрастает. Существуют, однако, исключения. Одним из них является растворимость вещества VX в воде, которая при 20° С равна 5% и понижается с ростом температуры.

Взаимная растворимость жидких веществ колеблется в широких пределах. Существуют жидкие системы, компоненты которых почти нерастворимы друг в друге. Например, растворимость керосина в воде при 20° С составляет 0,005%, растворимость HD в воде при той же температуре достигает 0,08%. В некоторых системах компоненты обладают ограниченной взаимной раствори-

мостью. Примером может служить система GD — вода: в 100 г раствора при 20° С содержится около 1,5 г отравляющего вещества. Существуют и системы с полной взаимной растворимостью компонентов (GB—вода).

Абсолютно нерастворимых друг в друге жидкостей, строго говоря, нет совсем. В той или иной степени все жидкости могут растворяться одна в другой. То же касается и растворения твердых веществ в жидкостях. Наиболее распространенная характеристика степени растворимости твердых и жидких веществ в различных растворителях приведена в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Сравнительная характеристика степени растворимости

Степень растворимости вещества	Условное обозначение	Масса растворителя, г, на 1 г растворяемого вещества
Смешивается во всех отношениях	∞	—
Хорошо растворимо	ХР	10
Растворимо	Р	10 — 30
Трудно растворимо	ТР	30 — 100
Мало растворимо	МР	100 — 1000
Очень трудно (очень мало) растворимо	ОчТ	1000 — 10000
Практически нерастворимо	НР	>10000

Растворимость ОВ имеет большое значение для правильного выбора методов и средств их дегазации. Для уничтожения водорастворимых ОВ пригодны водные растворы дегазирующих веществ. Уничтожение же ОВ, нерастворимых и даже трудно растворимых в воде, требует применения растворов дегазирующих веществ в тех органических растворителях, которые смешиваются с ОВ.

Отравляющие вещества, хорошо растворимые в воде, могут заражать водоемы настолько, что вода станет непригодной не только для приготовления пищи и гигиенических потребностей, но и для технических целей. Подобные ОВ вызывают и заражение почвы на достаточно большую глубину. Способность ОВ растворяться в воде обеспечивает их быстрое распространение кро-

вотоком по всему организму, вызывая его общее поражение.

Все ОВ хорошо растворяются в тех или иных органических растворителях или в других ОВ. В связи с этим многие ОВ могут применяться в растворах. Известны, например, растворы вещества CN в хлороформе и хлорпикрине. Термически нестойкие твердые ОВ, а также ОВ, неустойчивые к детонации или взрыву, с целью перевода их в мягких условиях в аэрозольное состояние могут быть применены в подходящих низкокипящих растворителях: растворитель улетучивается из распыленного в воздухе раствора и в атмосфере образуется тонкодисперсный аэрозоль ОВ.

Для многих ОВ известны так называемые тактические смеси. Это смеси отравляющих веществ друг с другом, а также с ядовитыми жидкостями и нейтральными растворителями, с жидкими дымообразователями и различными добавками, повышающие эффективность боевого применения того или иного ОВ в различных условиях или предназначенные для определенных целей. Очень часто тактические смеси разрабатываются по причине неподходящих для боевого применения физических или физико-химических свойств индивидуальных ОВ, препятствующих эффективному проявлению ими своего поражающего действия.

Тактические смеси ОВ привлекают пристальное внимание военных специалистов капиталистических государств. Приготовление их преследует в основном следующие цели:

понижение парциального давления пара ОВ для того, чтобы уменьшить его летучесть и увеличить стойкость;

изменение вязкости и поверхностного натяжения ОВ для улучшения его способности дробиться, распыляться, для увеличения его стойкости и прилипаемости, затрудняющих дегазацию;

повышение кожно-резорбтивной проницаемости некоторых ОВ;

повышение стабильности отдельных ОВ при хранении;

возможность эффективного использования сложных компонентов снаряжения в бинарных боеприпасах.

Некоторые ОВ, например HD, CK (хлорциан), AC, имеют высокие температуры замерзания, что является препятствием для применения их в зимнее время года.

Поэтому в армиях капиталистических государств разрабатываются специальные тактические смеси высокоплавких ОВ с органическими растворителями, имеющие низкие температуры затвердевания. Так, при смешении равных количеств HD ($t_{пл}$ 14,5° С) с бензолом ($t_{пл}$ 5,5° С) образуется смесь, которая замерзает при минус 18,1° С.

Очевидный недостаток подобных низкозамерзающих смесей состоит в большом содержании в них постороннего балластного вещества, что, безусловно, ведет к снижению токсичности рецептуры по сравнению с чистым ОВ. Поэтому зарубежные военные специалисты стремятся снизить температуры замерзания высокоплавких ОВ путем смешения их с другими высокотоксичными соединениями близкого или иного физиологического действия.

Известна, например, смесь HD с веществом L (люизитом) в соотношении 66 : 34, которая по кожно-нарывному и общеядовитому действию не уступает веществу HD. Токсичность смеси сравнима с токсичностью каждого из компонентов, а температура замерзания ее около минус 30° С позволяет применять смесь в любое время года. В армии США существуют низкозамерзающие рецептуры HQ (смесь иприта с так называемым «полуторным ипритом») и HT (смесь иприта с «кислородным ипритом»). Возможны смеси ОВ различного физиологического действия, например HD и GB. Эта рецептура исследовалась в США и Великобритании с целью затруднения лечения поражений и усложнения работ по идентификации и дегазации ОВ.

В последние годы много внимания уделяется явлениям синергизма, или усиления токсического эффекта при одновременном действии на организм нескольких физиологически активных веществ. Различают два вида синергизма: суммирование и потенцирование. Если эффект токсического действия двух и более веществ составляет сумму эффектов каждого из них, то такой вид синергизма называют суммированием. Если же токсический эффект рецептуры превышает даже сумму токсоэффектов всех входящих в нее ядов, то этот вид синергизма называют потенцированием. В литературе описаны суммирующие и потенцирующие рецептуры многих фосфорсодержащих пестицидов. Так, при одновременном скармливании лабораторным животным 0,1 LD_{50} карбофоса $(CH_3O)_2P(S)SCH(CH_2COOC_2H_5)$→

←$COOC_2H_5$ и $0{,}1LD_{50}$ О-этил-О-(*n*-нитрофенил)-фенилтионфосфоната $C_6H_5P(S)(OC_2H_5)OC_6H_4NO_{2-n}$ наступает гибель не менее 50% животных. Сильным синергистом для карбофоса является трис-(о-крезил)-фосфат (ТОКФ): 1/44 LD_{50} последнего снижает LD_{50} карбофоса при одновременном введении с 1100 мг/кг до 61 мг/кг, а при введении ТОКФ за сутки до карбофоса — до 8 мг/кг. Подобные рецептуры могут быть, очевидно, и на основе отравляющих веществ.

Ведутся поиски различных (в том числе и не слишком ядовитых) добавок к отравляющим веществам, предназначенным для резорбции через кожу, которые также способны потенцировать токсический эффект ОВ. Так, специально подобранные растворители, например октиламин или диметилсульфоксид, могут повышать эффективность действия ОВ на организм за счет увеличения кожной проницаемости. Применение таких смесей может в большой степени затруднить индикацию и дегазацию ОВ, а главное — лечение и медицинское обслуживание пораженных.

1.2.3. Давление насыщенного пара

Насыщенным паром называют пар, находящийся в равновесии с жидкой или твердой фазой данного вещества. Давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью или твердым телом при данной температуре, называется давлением насыщенного пара. Это одна из важнейших физико-химических характеристик отравляющих веществ, которая определяет летучесть, связанную с ней продолжительность действия ОВ и стойкость их на местности, возможность обнаружения ОВ в воздухе средствами индикации. Давление насыщенного пара в значительной степени определяет средства и способы применения ОВ.

Так, если вещество характеризуется низким давлением насыщенного пара, применение его с целью заражения атмосферы затруднено и возможно только после перевода в аэрозольное состояние. С этой точки зрения наиболее предпочтительными при прочих равных условиях являются ОВ с достаточно высоким давлением насыщенного пара, чтобы даже в холодное время года за счет их испарения создавались бы поражающие концентрации в воздухе.

Давление насыщенного пара каждого стабильного химического вещества определяется только температурой. При неизменной температуре T давление насыщенного пара вещества p — величина постоянная, характерная для данного вещества, и измеряется в мм рт. ст., Па, $Н/м^2$.

Абсолютные значения давления насыщенного пара ОВ приближенно могут быть вычислены по формуле

$$p = -A/T + B,$$

где p — давление насыщенного пара, мм рт. ст.; T — температура, К; A и B — индивидуальные константы для каждого вещества, которые устанавливают опытным путем, измеряя p_1 и p_2 при двух достаточно различающихся друг от друга (обычно не менее чем на 70 К) температурах T_1 и T_2. Константы A и B для GB, например, равны соответственно 2850,9 и 9,899, для HD — 3117,2 и 9,4819, для CG — 1326 и 7,5595. Давление насыщенного пара некоторых ОВ приведено в табл. 1.2.

Ориентировочно давление насыщенного пара ОВ можно определять, используя формулу

$$\lg p_t = 2{,}763 - 0{,}019 t_{кип} + 0{,}024 t,$$

где p_t — давление насыщенного пара при температуре окружающей среды t(° С), мм рт. ст.; $t_{кип}$ — температура кипения ОВ, ° С.

1.2.4. Температура кипения и плавления

Температура кипения $t_{кип}$ — это температура равновесного перехода жидкости в пар при постоянном внешнем давлении. Если это давление равно нормальному атмосферному (760 мм рт. ст.), то такая температура кипения называется **точкой кипения** и является характерной величиной для химических соединений.

Температура кипения изменяется обратно пропорционально давлению насыщенного пара: чем выше давление насыщенного пара вещества, тем ниже его температура кипения.

На основании этого можно выносить определенные суждения о назначении и возможных способах применения этих веществ, о продолжительности их токсиче-

ского действия, а следовательно, и о наиболее целесообразных мероприятиях по защите от них.

Отравляющие вещества с температурами кипения ниже 150° С условно относят к нестойким: они сохраняют поражающие свойства на открытой местности около 1 ч. Более высококипящие ОВ являются стойкими и длительно действующими. Они малолетучи или даже порой практически нелетучи и в боевом состоянии могут не только поражать живую силу, но и заражать местность, сооружения, вооружение и военную технику и различные объекты. Деление это весьма условно, так как испарение сильно зависит от климатических и метеорологических условий.

Температура равновесного фазового перехода кристаллического (твердого) вещества в жидкое состояние или обратно при постоянном внешнем давлении называется **температурой плавления** или **температурой затвердевания.** Для веществ, которые плавятся при температуре ниже 20° С, ее называют также температурой замерзания. Температура плавления (затвердевания или замерзания) вещества при атмосферном давлении называется **точкой плавления** $t_{пл}$.

Обычно температура плавления веществ повышается с увеличением давления, хотя небольшие колебания внешнего давления оказывают на нее несущественное влияние. Более заметное влияние на температуру плавления оказывают различные примеси. Так, растворы замерзают при более низких температурах, чем чистый растворитель, причем абсолютная величина понижения точки замерзания зависит от концентрации раствора. Технические ОВ, их смеси плавятся ниже, чем чистые.

Температуры плавления (замерзания) ОВ накладывают определенные ограничения на их применение. Если жидкие ОВ затвердевают при температурах ниже 15° С, то они малоэффективны в холодное время года. Так, вещество HD, которое в чистом виде затвердевает при 14,5° С, в зимних условиях может быть применено только в смесях с веществами, понижающими его температуру замерзания. Предпочтение отдается, как правило, отравляющим веществам с температурами замерзания ниже минус 40° С. Примером тому может служить вещество GB, которое является жидкостью в интервале температур от минус 57° С до плюс 151,5° С и

может применяться в любое время года и в разнообразных климатических условиях.

Твердые ядовитые вещества могут найти применение в качестве ОВ только в том случае, если их температуры плавления позволяют перевод в аэрозольное состояние современными средствами, а также обеспечивают хранение в различных климатических районах без изменения фазового состояния. Действительно, если температура плавления твердого ОВ ниже 30° С, то в жаркое время их применение затруднено как в пиротехнических составах (из-за возможного расслоения и уменьшения коэффициента боевого использования), так и в метательных средствах (вследствие изменения баллистических характеристик боеприпаса).

Температуры кипения и плавления некоторых ОВ представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Физико-химические характеристики некоторых ОВ

Отравляющее вещество	Давление p^{20}, мм рт. ст.	Температура кипения $t_{кип}$, °С	Температура плавления $t_{пл}$, °С	Максимальная концентрация C^{20}_{max}, мг/л
DM	$2 \cdot 10^{-13}$	410	195	$2 \cdot 10^{-5}$
VX	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$	298	Минус 39	0,005
GD	0,26	190	Минус 80	3
HD	0,07	217	14,5	0,625
GB	1,48	151,5	Минус 57	11,3
AC	612	25,7	Минус 13,3	873
CG	1178	8,2	Минус 118	6370

1.2.5. Максимальная концентрация

В замкнутых (изолированных) системах всегда устанавливается равновесие между жидкостью или твердым телом и их паром. Для каждой температуры существует вполне определенная максимальная концентрация пара C_{max}, мг/л, являющаяся количественной характеристикой летучести вещества. Она зависит от природы вещества, от внешнего давления, температуры, давления насыщенного пара при этой температуре и может быть рассчитана по формуле

$$C_{max} = 16Mp/T,$$

где M — молекулярная масса вещества; p — давление его насыщенного пара, мм рт. ст., при температуре T, К.

Максимальная концентрация характеризует способность ОВ переходить в парообразное состояние и заражать приземные слои атмосферы. Максимальные концентрации ОВ, приведенные в табл. 1.2, вычислены для замкнутой системы. В реальных условиях (ветер, воздушные потоки, осадки, изменение атмосферного давления) они не могут быть достигнуты. Вещество полностью испаряется, так и не достигнув равновесного состояния со своим паром. Поэтому максимальную концентрацию ни в коем случае нельзя отождествлять с реальной концентрацией пара ОВ, которая образуется в воздухе при испарении вещества, находящегося на открытой местности.

Реальные концентрации ОВ, как результат их испарения, будут в 10—100 раз меньше максимальных, в зависимости от внешних условий. Однако для некоторых ОВ и эти величины могут быть достаточными для того, чтобы создать в приземном слое атмосферы над участком заражения и в направлении движения зараженного воздуха поражающие концентрации. Например, у вещества GB $C_{max}^{20} = 11{,}3$ мг/л. Если даже уменьшить это значение в 100 раз, все равно в воздухе будет создана концентрация GB, превышающая смертельную при одноминутной экспозиции. Однако если уменьшить в 100 раз максимальную концентрацию вещества VX ($C_{max}^{20} = 0{,}005$ мг/л), то реальная концентрация ОВ далеко не достигнет боевой. Следовательно, можно ожидать применения GB для заражения атмосферы, применение же вещества VX для этих целей в парообразном состоянии практически исключено.

В соответствии с этим летучие высокотоксичные ОВ предназначаются для внезапного нападения с целью уничтожения живой силы до момента осознания ею необходимости применения средств защиты органов дыхания, малолетучие, а следовательно, долгодействующие ОВ могут применяться для заражения местности с целью ограничения действий противника в этом районе. Вещества с низкой летучестью обычно требуют проведения специальных мероприятий по их уничтожению, в то время как высоколетучие ОВ нет необходимости дегазировать.

Однако к этому нужно подходить осмотрительно, с учетом климатических условий, времени года и свойств конкретного ОВ. Особенно это касается веществ с температурами кипения 120—150° С. Так, летом продолжительность действия относительно летучего GB не превышает 4 ч, зимой же она иногда достигает двух суток. Зараженные GB вооружение, военная техника и другие объекты летом сравнительно быстро подвергаются естественной дегазации. В зимнее время естественная дегазация происходит очень медленно и иногда может потребоваться обработка зараженных объектов дегазирующим раствором.

Максимальная концентрация (летучесть) веществ колеблется в очень широких пределах, поэтому могут быть полезны некоторые рекомендации по ее приближенной оценке. В среднем считают, что понижению температуры кипения вещества на 10° соответствует повышение его летучести в 1,5—1,6 раза для соединений с температурой кипения ниже 230° С и в 2 раза для соединений с температурами кипения между 230 и 300° С. Например, вещество PS (хлорпикрин) с $t_{кип}$ 113° С в 1,5 раза более летуче, чем DP (дифосген), имеющий $t_{кип}$ 128° С.

В температурном интервале между 10 и 30° С летучесть ОВ увеличивается примерно на 10% при повышении температуры воздуха на 1° С. Так, летучесть HD при 20° С равна 0,625 мг/л, а при 25° С — 0,958 мг/л, т. е. на 50% выше.

1.2.6. Вязкость и поверхностное натяжение

Вязкость или внутреннее трение — свойство текучих (жидких или газообразных) веществ оказывать сопротивление собственному течению, т. е. перемещению одного слоя относительно другого под действием внешних сил.

Количественно вязкость выражается силой, отнесенной к единице поверхности соприкосновения двух слоев, которая достаточна для поддержания определенной скорости перемещения одного слоя относительно другого. Эту так называемую **динамическую вязкость** обозначают греческой буквой η и выражают в $Н \cdot с/м^2$ или $Па \cdot с$. Внесистемными единицами измерения динамической вязкости являются пуаз (П) и сантипуаз (сП). $1 мН \cdot с/м^2 = 1 мПа \cdot с = 1$ сП.

Встречаются также понятия относительной и условной вязкости. Относительная вязкость — это отношение вязкости жидкости к вязкости воды при той же температуре. Вязкость ОВ практически всегда больше вязкости воды и тем больше, чем выше молекулярная масса ОВ. Условная вязкость представляет собой отношение времени истечения через стандартную воронку 200 мл испытуемого вещества ко времени истечения 200 мл воды при 20° С.

Вязкость жидкостей зависит от температуры и давления. Она уменьшается как с повышением температуры, так и с увеличением давления. Кроме того, она зависит от структуры вещества, размеров и формы его молекул. Например, вязкость воды при 20° С равна 1,002 сП, HD — 4,5 сП, а GB — 1,82 сП.

От вязкости зависят многие свойства ОВ: способность образования аэрозоля и время его существования, впитываемость в пористые материалы, в том числе в почву, летучесть. Вязкость в значительной мере определяет степень и длительность заражения местности.

Отравляющие вещества, характеризующиеся низким значением вязкости, легко дробятся на капли, что обеспечивает их быстрое испарение и впитываемость в почву, дерево, ткани и другие пористые тела. Маловязкие ОВ, по-видимому, не могут применяться путем выливания с больших высот вследствие значительных потерь за счет испарения.

Повышение вязкости ОВ может быть достигнуто путем растворения в них специальных добавок — загустителей. В качестве загустителей используются различные полимерные вещества, например каучук, полиакрилаты. Так, после добавления в вещество HD 4—8% полиметилакрилата с молекулярной массой 40—50 тыс. вязкость ОВ находится в пределах 30—600 сП. Загущенные ОВ испаряются медленнее маловязких, что позволяет применять их средствами авиации: при дроблении загущенных ОВ на определенной высоте до капель заданных размеров образующийся аэрозоль достигает поверхности земли. Такие ОВ длительное время сохраняются на местности, прилипают к одежде, к поверхностям вооружения, военной техники и различных сооружений, надолго заражая их. Дегазация вязких рецептур ОВ значительно сложнее, чем незагущенных.

Важной термодинамической характеристикой жидкостей и твердых тел является **поверхностное натяже-**

ние. Оно характеризует поверхность раздела двух фаз (применительно к ОВ это будут жидкость — воздух или твердое тело — воздух) и представляет собой работу обратимого изотермического образования единицы площади этой поверхности.

Поверхностное натяжение выражают в Дж/м², эрг/см², Н/м или дин/см. 1 МДж/м² = 1 МН/м = = 1 эрг/см² = 1 дин/см.

Жидкости при отсутствии внешних воздействий благодаря поверхностному натяжению стремятся принять форму шара, характеризующуюся минимально возможной поверхностью и минимальным значением свободной энергии поверхности.

Поверхностное натяжение не зависит от размера и формы поверхности, если объемы фаз достаточно велики по сравнению с размерами молекул. При повышении температуры оно уменьшается.

Примеси к ОВ по-разному влияют на их поверхностное натяжение. Поверхностно-активные вещества резко понижают его. Обычно уменьшают поверхностное натяжение ОВ и растворенные в них органические вещества (спирты, органические кислоты и их эфиры). Однако встречаются и примеси, несколько повышающие поверхностное натяжение веществ, в которых они растворены.

Отравляющие вещества с высоким поверхностным натяжением хорошо дробятся с образованием мелких шарообразных капель, способных продолжительное время находиться в воздухе, распространяясь по направлению ветра. Обладая минимальной поверхностью, капли таких ОВ испаряются медленно, поэтому можно ожидать применения подобных ОВ с помощью боеприпасов с дистанционным подрывом или выливных авиационных приборов. В то же время ОВ с низким поверхностным натяжением обладают лучшей способностью к растеканию и впитыванию в пористые поверхности. Они будут быстрее и испаряться, вызывая поражение организма в виде пара через органы дыхания или путем резорбции через кожу.

1.2.7. Способность к образованию аэрозолей

Значительная часть современных ОВ являются малолетучими жидкостями или твердыми веществами. Их физические свойства не позволяют создавать эффектив-

ные концентрации пара ОВ в воздухе за счет естественного испарения. Такие ОВ переводятся в боевое состояние путем дробления, в частности создания аэрозолей.

Размеры частиц в аэрозолях изменяются в очень широких пределах — от нескольких мм до 10^{-8} мм. Частицы жидкого аэрозоля (тумана, мороси) обычно имеют форму шара, их плотность равна плотности жидкости, из которой они состоят. Частицы твердого аэрозоля (дыма) не имеют правильной геометрической формы и нередко состоят из хлопьевидных образований, имеющих довольно рыхлую структуру. Поэтому плотность дымовых частиц гораздо меньше плотности твердого вещества, из которого они состоят.

Существует несколько способов получения аэрозолей, основными среди которых являются дисперсионный и конденсационный.

Дисперсионный способ заключается в механическом измельчении и распылении жидкостей или твердых тел и их растворов из различных выливных, струйных и распыляющих аппаратов и устройств средствами авиации и другими транспортными средствами. Более грубое измельчение происходит под действием взрывчатых веществ в артиллерийских химических боеприпасах и химических авиационных бомбах. Во всех случаях диспергирование приводит к образованию сравнительно грубодисперсных аэрозолей.

Более тонкодисперсные аэрозоли получаются **конденсационным** способом, сущность которого состоит в быстром испарении ОВ с использованием различных нагревающих устройств (термогенераторов) или при горении пиротехнических составов. Выделяющиеся пары ОВ конденсируются в воздухе с образованием сравнительно однородных по дисперсности аэрозолей.

Известен также так называемый **реакционный** способ образования аэрозолей. Сущность этого способа состоит в том, что при нагревании или горении некоторых химических соединений, называемых газогенераторами, выделяется большое количество горячего газа, например азота, который нагревает, дробит и распыляет ОВ. Таким газогенератором является, в частности, 3,7-динитрозо-1,3,5,7-тетраазабицикло[3.3.1]нонан ($t_{разл}$ 160—320° С), при разложении 1 г которого выделяется 240 мл азота.

Нередко аэрозоли образуются одновременно несколькими способами, например дисперсионным и конденса-

ционным. Это имеет место, в частности, при применении ОВ артиллерией. Так, при разрыве снарядов с твердым веществом CS одна часть ОВ благодаря дробящему действию разрывного заряда диспергируется с образованием дыма. Другая часть ОВ, будучи нагрета до высокой температуры, превращается в пар, который, попадая в сравнительно холодную атмосферу, конденсируется в твердые частицы.

Аэрозоли характеризуются прежде всего дисперсностью и концентрацией. Различают грубодисперсные аэрозоли, когда размеры твердых частиц или капель превышают 10 мкм, тонкодисперсные аэрозоли с диаметром частиц менее 10 мкм и пар.

Для заражения местности, вооружения, военной техники и других поверхностей малолетучими жидкими ОВ обычно создают грубодисперсные системы аэрозолей. Однако современные средства применения ОВ в армиях капиталистических государств сконструированы таким образом, что могут переводить вещества даже с низким давлением насыщенного пара в тонкодисперсный аэрозоль, способный на продолжительное время заражать атмосферу. При применении токсинов, например, оптимальным считается размер частиц около 1 мкм. Такие аэрозоли поражают живую силу главным образом ингаляционным путем. Частицы ОВ размером более 20 мкм способны уже заражать не только атмосферу, но и одежду, местность, сооружения, вооружение и военную технику.

Дисперсность аэрозоля влияет также на глубину проникновения ОВ в дыхательные пути. Частицы размером от 5 до 20 мкм задерживаются в верхних дыхательных путях, в то время как частицы диаметром от 1 до 5 мкм достигают легких. Еще более мелкие частицы (0,1—0,6 мкм) почти не задерживаются в дыхательных путях и выводятся из организма вместе с выдыхаемым воздухом.

Все аэрозоли рано или поздно оседают на землю. Скорость оседания зависит в основном от размеров частиц, их плотности и степени однородности аэрозоля. ОВ с высокой плотностью, переведенные в грубодисперсный аэрозоль, оседают быстрее, чем тонкодисперсные частицы ОВ с небольшой плотностью. Так, частицы аэрозоля диаметром 1 мкм, имеющие массу $5{,}2 \cdot 10^{-7}$ мг, оседают на землю при температуре 20° С и атмосферном давлении 760 мм рт. ст. со скоростью 0,21 см/мин, час-

тицы диаметром 10 мкм — со скоростью 18 см/мин, а частицы размером 100 мкм — со скоростью 1,5 м/мин. Помимо оседания частиц на устойчивость аэрозоля влияют процессы их укрупнения: мелкие частицы, сталкиваясь в воздухе, соединяются, в итоге с течением времени первоначально тонкодисперсный аэрозоль становится все более грубодисперсным и теряет свою стабильность.

В реальных условиях (влажность воздуха, ветер, воздушные потоки) устойчивость аэрозоля в большей мере определяется поведением атмосферы, чем укрупнением и оседанием частиц. Образовавшееся облако аэрозоля подхватывается воздушным потоком и движется вместе с ним, постепенно увеличиваясь в объеме. При этом массовая концентрация аэрозоля постепенно уменьшается; происходит рассеивание облака в атмосфере.

При диспергировании достаточно летучих ОВ непрерывно происходит процесс испарения частиц аэрозоля, что практически не влияет на поражающее действие ОВ, так как образовавшийся пар также будет заражать атмосферу.

Пар и аэрозоль ОВ способны перемещаться в направлении ветра на многие километры от места своего образования. Обнаружение этого облака, определение его размера, скорости и глубины распространения составляют важную задачу химической разведки.

1.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Выбор тех или иных ядов в качестве ОВ обусловливается не только их высокой токсичностью и оптимальными для их применения физико-химическими характеристиками, но и их химическими свойствами. Химические свойства отражают способность данных веществ к структурным превращениям под действием других химических веществ и энергетических факторов. При применении ОВ в виде аэрозолей из различных термогенераторов или пиротехнических устройств они будут подвергаться воздействию тепла. В случае использования артиллерийских, ракетных и авиационных химических боеприпасов на ОВ будут оказывать влияние материал боеприпаса, длительность хранения в нем, а также тепло и детонация взрывчатых веществ. При нахождении

ОВ в воздухе и на местности на них будут действовать солнечный свет, кислород, водяной пар, вода, различные неорганические и органические вещества, находящиеся в воде и в почве, а при нахождении на сооружениях и различных поверхностях возможно взаимодействие ОВ с материалом поверхностей. При проведении мероприятий по уничтожению ОВ будут подвергаться воздействию разнообразных химических реагентов. Рассмотрение действия всех этих факторов производится при ознакомлении с конкретными представителями ОВ, здесь же целесообразно дать общие представления о возможных химических превращениях ОВ в этих условиях.

1.3.1. Отношение к нагреванию

Отравляющие вещества, подобно другим органическим соединениям, при нагревании в той или иной степени разлагаются. Так, вещество BZ ($t_{кип}$=412° С) начинает разлагаться при температуре 170° С и почти полностью разлагается за 1—2 ч при 200° С. Для ОВ VX ($t_{кип}$= =298° С) период разложения на 50% при 150° С составляет 36 ч, а при 250° С всего 4 мин.

В большинстве случаев термическое разложение ОВ приводит к образованию нетоксичных или малотоксичных продуктов и даже при частичном разложении токсичность их снижается. В соответствии с этим термическая устойчивость ОВ определяет выбор методов их применения.

Отравляющие вещества, чувствительные к действию тепла, могут переводиться в пар или аэрозоль только механическим путем или небольшими разрывными зарядами.

Большинство современных ОВ иностранных армий достаточно устойчивы к кратковременному действию высокой температуры, возникающей при выстреле и разрыве боевых оболочек, и не детонируют при этом, что позволяет использовать для переноса их к цели артиллерийские, авиационные и ракетные средства.

Средства применения ОВ в иностранных армиях постоянно совершенствуются. Во время первой мировой войны степень боевого использования ОВ в разрывных боеприпасах не превышала 0,75. В современных снарядах и бомбах в момент разрыва разлагается лишь незначительная часть ОВ, не превышающая обычно не-

скольких процентов. Например, потери GB и HD от термического разложения при переводе их в боевое состояние с помощью взрывчатых веществ находятся в пределах 1—5% в зависимости от конструкции средств применения.

Наиболее термостойкие ОВ применяются в термогенераторах или в пиротехнических составах, из которых ОВ переводят в боевое состояние методом испарения или возгонки при длительном воздействии высоких температур. Для этих целей в армиях капиталистических государств существуют термические генераторы аэрозолей, специальные «курящиеся» бомбы, ядовито-дымные шашки, ручные гранаты. Наиболее подходит для применения в пиротехнических смесях вещество DM, которое начинает разлагаться при температуре выше 320° С, и вещество CN. Последнее отличается очень высокой устойчивостью к нагреванию, разлагаясь в течение 15 мин при температуре 750° С всего на 32%. Кстати, оба вещества устойчивы к детонации, что позволяет использовать их в боеприпасах бризантного действия в смеси или в сплаве со взрывчатыми веществами.

Многие ОВ в процессе нагревания при атмосферном давлении начинают разлагаться еще до достижения температуры кипения. Очистку таких веществ методом дистилляции производят при пониженном давлении или не перегоняют вовсе.

Некоторые ОВ пиролизуются с образованием токсичных соединений. Так, DP разлагается при нагревании на две молекулы фосгена (CG); вещество PS при 400—500° С образует CG и хлористый нитрозил.

Эффективность поражающего действия ОВ в значительной мере зависит от степени их очистки, возможности применения стабилизаторов, улучшающих хранимость ОВ и повышающих их устойчивость к пиролизу, и специальной конструкции средств переноса к цели.

1.3.2. Действие воды

Водяной пар при температуре окружающей среды практически не действует на ОВ и не препятствует заражению воздуха. Однако при температуре выше 70° С пар воды уже начинает разлагать ОВ типа HD и GB. Большинство ОВ довольно устойчиво к действию воды при обычной температуре, что позволяет им сохранять свое поражающее действие в дождливую погоду, на

влажной почве, а также заражать водоемы. Горячая, а еще лучше кипящая вода, взятая в избытке, за 0,5—2 ч разлагает многие ОВ, за исключением CN, PS, DM, CS, VX и психотропных веществ. Некоторые ОВ, например азотистые иприты, при взаимодействии с водой образуют промежуточные токсичные вещества, не уступающие по силе своего действия исходным ОВ. В соответствии с этим одну воду без специальных химических реактивов нельзя считать средством уничтожения ОВ.

1.3.3. Действие различных химических реагентов

Исследование взаимодействия ОВ с различными химическими веществами лежит в основе разработки способов и средств качественного обнаружения, количественного определения и уничтожения ОВ, а также разработки средств первой помощи и лечения пораженных.

Действие кислот

Взаимодействие ОВ с кислотами обычно происходит в водных растворах. Поскольку ОВ по своему химическому строению относятся к самым различным классам веществ, то и действие кислот на них осуществляется совершенно по-разному. В одних случаях кислоты ускоряют разложение ОВ водой (GB, GD), в других случаях, напротив, замедляют его (HD), в третьих — образуют с ОВ растворимые в воде токсичные соли (VX, BZ, HN). В последнем случае это свойство отравляющих веществ можно использовать для их смыва с зараженных поверхностей, но при этом необходимо учитывать сильное и длительное заражение воды. Необходимо иметь в виду и то обстоятельство, что водорастворимые соли ОВ могут найти применение для отравления источников воды.

Действие щелочей

Взаимодействие ОВ со щелочами может происходить в водных, спиртовых растворах или в растворах органических веществ. В большинстве случаев щелочи, аммиак и амины ускоряют гидролиз ОВ, особенно при нагре-

вании. Это можно использовать для обеззараживания (дегазации, уничтожения) многих ОВ, за исключением плохо растворимых в воде HD, VX и психотропных веществ. Неводные растворы щелочей, особенно нагретые, довольно быстро осуществляют функциональные изменения молекулы ОВ вплоть до их полного обезвреживания. Следует отметить разносторонность действия сернистого натрия, способного ускорять гидролиз GB в водных растворах, в водно-спиртовых растворах вступать в реакции с веществами HD, HN, CN или действовать на PS как восстановитель, разрушая его до газообразных нетоксичных продуктов. Используя комбинации щелочей и оснований с разными органическими растворителями, можно получить универсальную рецептуру, пригодную для дегазации практически любых ОВ. Естественно, что такая рецептура по своей доступности будет уступать водной рецептуре.

Действие окислителей

Кислород воздуха в обычных условиях и в отсутствие катализаторов практически не действует на ОВ. Такие окислители, как азотная кислота, перманганат калия в водном растворе, окисляют серосодержащие и мышьяксодержащие ОВ, но не представляют практического интереса. Водные растворы перекиси водорода ускоряют гидролиз всех ОВ, имеющих галоидангидридный характер, т. е. гидролиз веществ CG, GB, GD и в меньшей степени VX. Они способны также окислять HD. Это может найти применение для аналитических целей и в некоторой мере для уничтожения ФОВ и HD.

Водные растворы солей хлорноватистой кислоты — гипохлориты — обладают разносторонним действием. В зависимости от кислотности или щелочности среды они окисляют или хлорируют ОВ типа HD, VX и мышьяксодержащие ОВ или сильно ускоряют гидролиз ФОВ типа GB. В связи с этим растворы гипохлоритов в определенных условиях могут быть универсальными средствами уничтожения ОВ.

В безводной среде хлорамины хлорируют и разлагают ОВ типа HD и VX. Монохлорамины Б (Т) пригодны для обезвреживания HD, в частности, на поверхности кожных покровов человека.

В жестких условиях (при сильном нагревании) все окислители вызывают деструкцию ОВ.

Взаимодействие ОВ с другими химическими веществами и материалами

Реакционная способность ОВ в общем достаточна, чтобы большое число химических реагентов вступали с ними в различные реакции. Например, ОВ типа HD, HN, VX, психотропных веществ образуют комплексные соединения с солями благородных и тяжелых металлов, что может быть использовано для обнаружения этих ОВ. Комплексные соединения тяжелых металлов ускоряют гидролиз ФОВ.

Соли органических и некоторых неорганических кислот в определенных условиях вступают в химические реакции с ОВ, что используют, например, для аналитических целей.

Активные металлы (натрий, калий, магний) энергично взаимодействуют с галогенсодержащими ОВ, особенно при повышенной температуре. Алюминий, цинк, олово, железо реагируют медленнее, так как взаимодействию мешают пленки окислов на поверхности этих металлов, однако, если эти пленки нарушены, то взаимодействие происходит довольно быстро. Практически не вступают в реакции с ОВ серебро и свинец.

Отравляющие вещества проникают в пористые материалы, такие, как резина, пластики, эластики, дерево, текстиль, кожа, строительные материалы, уличные и дорожные покрытия, почва и т. д.

Поведение ОВ при хранении

Поведение ОВ при хранении определяется их химическими свойствами, технологическими примесями к ним, материалом оболочек и условиями хранения. ОВ хранятся на складах в различных емкостях и в средствах боевого применения. Некоторые ОВ по своей химической природе не выдерживают длительного хранения (фосгеноксим, азотистые иприты). Однако те же азотистые иприты могут храниться неограниченное время в виде солей с минеральными кислотами.

Такие ОВ, как HD, GA (табун), GB, даже в чистом виде со временем претерпевают внутри- и межмолекулярные превращения, однако они происходят очень медленно. В 50-х гг. на территории Германии были обнаружены химические боеприпасы с ипритом времен пер-

вой мировой войны, а также большое количество иприта итальянского производства 30-х гг., полностью пригодные для применения. В противоположность этому АС хранится плохо, так как даже небольшие количества влаги вызывают все нарастающее разложение вещества и его полимеризацию с выделением большого количества тепла.

Продолжительность хранения всех ОВ зависит от технологических примесей к ним, т. е. от степени чистоты продукта: чем чище продукт, тем дольше он хранится. В связи с этим в США технический иприт (H) заменили на перегнанный иприт (HD). Добавление стабилизаторов также увеличивает сроки хранения ОВ и их смесей. Стабилизаторы предохраняют ОВ от самопроизвольного окисления, препятствуют гидролизу, полимеризации, а также коррозии стенок емкостей. Стабилизирующее действие добавок к ОВ очень различно. Например, стабилизаторы HD действуют очень долго, стабилизаторы АС — только ограниченное время. Очень устойчивы при хранении вещества DM, CN, некоторые психотропные вещества. В армиях капиталистических государств химические боеприпасы обновляются в среднем через 15—20 лет. Боеприпасы с истекшим сроком хранения и не отвечающие техническим требованиям ОВ уничтожают путем вскрытия оболочек и разложения ОВ.

1.4. БОЕВЫЕ СВОЙСТВА

Под боевыми свойствами ОВ понимают их токсичность, характеризующуюся боевыми концентрациями и токсическими дозами, плотность и стойкость заражения, глубину распространения облака зараженного воздуха. Боевые свойства ОВ всецело зависят от совокупности их физических, физико-химических, химических свойств и особенностей физиологического действия на организм.

1.4.1. Боевая концентрация

Боевой концентрацией называется концентрация ОВ в воздухе, необходимая для достижения определенного боевого эффекта, например выведения живой силы из строя или снижения ее боеспособности на определенный срок. Это количественная характеристика заражения воздуха парами и аэрозолями ОВ.

Боевая концентрация (C) выражается массовой концентрацией, которая определяется количеством ОВ M в единице объема воздуха V:

$$C = M/V$$

и измеряется в мг/л, мг/м^3 или г/м^3. В настоящем издании концентрация ОВ будет выражаться в мг/л. Для перевода ее в другие размерности легко воспользоваться соотношением: 1 мг/л = 1 г/м^3 = 1000 мг/м^3.

Каждое ОВ характеризуется диапазоном боевых концентраций в зависимости от выполняемой с помощью этого ОВ боевой задачи. Так, если ОВ обладает смертельным действием, то его диапазон боевых концентраций будет простираться от минимальной концентрации, в короткое время вызывающей первые признаки поражения и в итоге — гибель организма, до концентрации, при которой организм погибает в течение минимального времени (1 мин). Например, GB в концентрации около 0,0002 мг/л через 1—2 мин вызывает у человека первые признаки поражения (сужение зрачков глаз слабой степени), а при пребывании в атмосфере с такой концентрацией в течение суток — смертельный исход. Смерть наступает через несколько минут, если в течение одной минуты вдыхать воздух с концентрацией GB в нем около 0,1 мг/л. Таким образом, боевые концентрации GB находятся в диапазоне 10^{-4}—10^{-1} мг/л.

1.4.2. Плотность заражения

Отравляющие вещества в виде грубодисперсного аэрозоля и капель заражают местность и расположенные на ней объекты, одежду, средства защиты и источники воды. Они способны поражать людей и животных как в момент оседания, так и после оседания частиц ОВ. В последнем случае поражение может быть получено ингаляционным путем вследствие испарения ОВ с зараженных поверхностей, в результате кожной резорбции при контакте людей и животных с этими поверхностями или перорально при употреблении зараженных продуктов питания и воды.

Количественной характеристикой степени заражения различных поверхностей, в том числе и незащищенных кожных покровов, является **плотность заражения**, под которой понимают массу ОВ, приходящуюся на единицу площади зараженной поверхности:

$$\Delta = M/S,$$

где Δ — плотность заражения, мг/см^2 (г/м^2, кг/га, т/км^2); M — количество ОВ, мг (г, кг, т); S — площадь зараженной поверхности, см^2 (м^2, га, км^2); 1 мг/см^2 = = 10 г/м^2 = 100 кг/га = 10 т/км^2.

Каждое ОВ характеризуется диапазоном боевых плотностей заражения местности вместе с расположенными на ней людьми, животными и различными объектами, значения которых зависят от токсичности ОВ и от решаемых задач. Так, по иностранным данным, боевые плотности заражения местности веществом VX при выполнении задачи на уничтожение живой силы, защищенной противогазами, составляет 0,002—0,01 мг/см^2 (0,02—0,1 т/км^2). Соответствующие боевые плотности заражения для HD равны 0,2—5 мг/см^2 (2—5 т/км^2).

1.4.3. Стойкость заражения

Под **стойкостью ОВ**, с одной стороны, понимают продолжительность их нахождения на местности или в атмосфере как реальных материальных веществ, с другой стороны — время сохранения ими поражающего действия, в которое входят как продолжительность пребывания их на местности в неизменном виде, так и длительность заражения атмосферы в результате испарения с почвы и поверхностей или взвихрения с пылью.

Стойкость ОВ на местности зависит от их химической активности и совокупности физико-химических свойств (температуры кипения, давления насыщенного пара, летучести, в определенной мере — вязкости и температуры плавления).

Стойкость ОВ в неизменных лабораторных условиях приближенно можно оценить по так называемой относительной стойкости Q — безразмерной величине, которая показывает, насколько конкретное ОВ при определенной температуре воздуха испаряется быстрее или медленнне, чем вода при температуре воздуха 15° С:

$$Q = \frac{v_1}{v_2} = \frac{p_1}{p_2}\sqrt{\frac{M_1 t_1}{M_2 t_2}}, \qquad (1.1)$$

где v_1 — скорость испарения воды при t_1 (15° С); v_2 — скорость испарения ОВ при температуре воздуха t_2; p_1 — давление пара воды при 15° С (12,7 мм рт. ст.);

p_2 — давление пара ОВ при температуре t_2, мм рт. ст.; M_1 и M_2 — молекулярные массы воды и ОВ. В формуле значение скорости испарения воды стоит в числителе дроби, а скорости испарения ОВ — в знаменателе. Следовательно, если относительная стойкость больше единицы, то вещество испаряется медленнее, чем вода при 15° С, и наоборот.

Таблица 1.3

Относительная стойкость некоторых ОВ на местности при 20° С в сравнении с водой при 15° С

Отравляющее вещество	Относительная стойкость, Q	Отравляющее вещество	Относительная стойкость, Q
VX	5707	HN-3	4,7
HD	67	GB	3,1
GD	9,9	DP	0,4
L	9,6	PS	0,2

В табл. 1.3 приведены значения относительной стойкости некоторых ОВ при 20° С, вычисленные по формуле (1.1). Приведенные значения позволяют сравнивать разные ОВ по их стойкости. Например, можно видеть, что при 20° С вещество HD испаряется в 67 раз медленнее воды и его стойкость более чем в 20 раз превосходит стойкость GB. С понижением температуры стойкость ОВ увеличивается (табл. 1.4).

Таблица 1.4

Значения относительной стойкости вещества HD при различных температурах

Температура, °С	Относительная стойкость, Q	Температура, °С	Относительная стойкость, Q
Минус 10	1162	15	103
Минус 5	690	20	67
0	418	25	44
5	258	30	29
10	162	35	12

Следует помнить, что относительная стойкость не характеризует продолжительность поражающего действия отравляющего вещества, поскольку она определя-

ется не только летучестью и стойкостью ОВ на местности, но и его токсичностью.

Реальная стойкость ОВ на местности зависит от климатических и метеорологических условий, способствующих ускорению или замедлению испарения вещества. При этом наибольшее значение имеют температура воздуха и почвы, вертикальная устойчивость приземного слоя атмосферы и скорость ветра. Естественно, что в зимних условиях при инверсии и в безветренную погоду стойкость ОВ будет максимальной, а летом при конвекции и сильном ветре — минимальной.

Влияние характера местности на стойкость ОВ связано со структурой и пористостью почвы, ее влажностью, химическим составом, а также наличием и характером растительного покрова. На песчаной почве, лишенной растительности, стойкость будет незначительной. На глинистых почвах, покрытых зеленой растительностью, ОВ имеют, напротив, большую стойкость.

Следует заметить, что стойкость ОВ по продолжительности пребывания его на зараженной поверхности не всегда совпадает с его способностью заражать атмосферу. Так, при низких температурах вещество HD испаряется настолько медленно, что сколько-нибудь серьезного заражения воздуха паром не происходит. При средней плотности заражения 25 г/м^2 и средней скорости ветра стойкость HD в летних условиях (25° С) составляет 1—1,5 сут, при 10° С — несколько суток, а в некоторых случаях и недели. Стойкость GB как материального вещества значительно меньше по сравнению с HD и составляет 30—60 мин при 25° С и около суток при 10° С на почве, покрытой травянистой растительностью. Однако из-за высокой токсичности GB в течение всего этого времени в атмосфере образуются его опасные концентрации.

Летучие низкокипящие ОВ типа AC или CG практически не заражают поверхности, они нестойки, и время их поражающего действия соответствует времени отравления атмосферы. У стойких ОВ с максимальными концентрациями, значительно превышающими боевые, время поражающего действия зависит от продолжительности заражения поверхности. Поэтому часто, хотя и не всегда правильно, стойкость ОВ на местности приравнивают к времени их поражающего действия в атмосфере.

Стойкость заражения зависит также от способов

применения ОВ. Так, при увеличении степени дробления ОВ в процессе его перевода в боевое состояние общая поверхность капель (частиц) увеличивается, что приводит к более быстрому впитыванию и испарению, т. е. к уменьшению стойкости.

Изменение стойкости некоторых ОВ на среднепересеченной местности в зависимости от метеорологических условий показано в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Стойкость отравляющих веществ на местности

Отравляющее вещество	Состояние погоды		
	Солнечно, слабый ветер, температура воздуха 15° С	Дождь, средний ветер, температура воздуха 10° С	Солнечно, тихо, температура воздуха минус 10° С
VX	21 сут	12 ч	До 4 мес
HD	7 сут	2 сут	До 2 мес
GB	4 ч	1 ч	2 дня

1.4.4. Глубина распространения облака зараженного воздуха

В зависимости от способов применения химического оружия и свойств отравляющих веществ ими может быть достигнуто заражение либо атмосферы, либо местности, либо комбинированное заражение — атмосферы и местности.

Облако пара (тумана, дыма, мороси) ОВ, образующееся непосредственно в момент применения химического оружия, например при разрыве химических боеприпасов, называется **первичным облаком.** Оно является причиной непосредственного поражения незащищенных людей и животных.

Облако пара ОВ, образующееся за счет испарения отравляющего вещества с зараженных местности, вооружения, военной техники и сооружений, называют **вторичным облаком.**

Как первичное, так и вторичное облако ОВ распространяется по направлению ветра на различные рассто-

яния от места применения. Расстояние от подветренного края участка применения (участка заражения) до внешней границы зараженного облака, на котором сохраняется боевая концентрация ОВ, называется **глубиной распространения облака зараженного воздуха.**

Глубина распространения первичного облака зараженной атмосферы зависит от многих факторов, из которых основными являются первоначальная концентрация ОВ, степень вертикальной устойчивости воздуха, скорость ветра, топография местности. Глубина распространения облака ОВ практически прямо пропорциональна начальной концентрации ОВ и скорости ветра. При конвекции глубина распространения первичного облака будет в 3 раза меньше, а при инверсии — в 3 раза больше, чем при изотермии. Если на пути облака зараженной атмосферы встречается лесной массив или возвышенность, то глубина его распространения резко уменьшается.

Средняя глубина распространения первичного облака зараженного воздуха на открытой местности при изотермии составляет 2—5 км для кожно-нарывных и 15—25 км для нервно-паралитических ОВ.

Глубина распространения вторичного облака зараженной атмосферы также обусловлена рядом факторов. Чем больше участок и плотность заражения, тем дальше по направлению ветра распространяется вторичное облако. Влияние скорости ветра, степени вертикальной устойчивости воздуха и топографических особенностей местности на глубину распространения вторичного облака аналогично влиянию этих факторов на поведение первичного облака.

Начальный момент поражающего действия облака зараженной атмосферы зависит главным образом от скорости ветра и удаления от подветренной границы района применения химического оружия. Продолжительность поражающего действия облака оказывается различной. Средняя продолжительность поражающего действия первичного облака относительно невелика и обычно не превышает 20—30 мин. Средняя продолжительность поражающего действия вторичного облака определяется временем полного испарения ОВ с зараженных поверхностей и измеряется несколькими часами или даже сутками.

Таким образом, глубина распространения первичного и вторичного облаков зараженной атмосферы и про-

должительность их поражающего действия определяются масштабом применения, физико-химическими и токсическими свойствами ОВ.

1.4.5. Токсичность

Токсичность (греч. toxikón — яд) является важнейшей характеристикой ОВ и других ядов, определяющей их способность вызывать патологические изменения в организме, которые приводят человека к потере боеспособности (работоспособности) или к гибели.

Количественно токсичность ОВ оценивают дозой. Доза вещества, вызывающая определенный токсический эффект, называется токсической дозой (D).

Токсическая доза, вызывающая равные по тяжести поражения, зависит от свойств ОВ или яда, пути их проникновения в организм, от вида организма и условий применения ОВ или яда.

Для веществ, проникающих в организм в жидком или аэрозольном состоянии через кожу, желудочно-кишечный тракт или через раны, поражающий эффект для каждого конкретного вида организма в стационарных условиях зависит только от количества ОВ или яда, которое может выражаться в любых массовых единицах. В химии ОВ обычно токсодозы выражают в миллиграммах.

Токсические свойства ОВ и ядов определяют экспериментальным путем на различных лабораторных животных, поэтому чаще пользуются понятием удельной токсодозы — дозы, отнесенной к единице живой массы животного и выражаемой в миллиграммах на килограмм.

Токсичность одного и того же ОВ даже при проникновении в организм одним путем различна для разных видов животных, а для конкретного животного заметно различается в зависимости от способа поступления в организм. Поэтому после численного значения токсодозы в скобках принято указывать вид животного, для которого эта доза определена, и способ введения ОВ или яда. Например, запись: «GB, $D_{смерт}$ 0,017 мг/кг (кролики, внутривенно)» означает, что доза вещества GB 0,017 мг/кг, введенная кролику в вену, вызывает у него смертельный исход.

Различают смертельные, выводящие из строя и пороговые токсодозы.

Смертельная, или летальная, токсодоза *LD* (*L* от лат. letalis — смертельный) — это количество ОВ, вызывающее при попадании в организм смертельный исход с определенной вероятностью. Обычно пользуются понятиями абсолютно смертельных токсодоз, вызывающих гибель организма с вероятностью 100% (или гибель 100% пораженных), LD_{100} и среднесмертельных (медианно-смертельных), или условно смертельных, токсодоз, летальный исход от введения которых наступает у 50% пораженных, LD_{50}.

Выводящая из строя токсодоза *ID* (*I* от англ. incapacitate — вывести из строя) — это количество ОВ, вызывающее при попадании в организм выход из строя определенного процента пораженных как временно, так и со смертельным исходом. Ее обозначают ID_{100} или ID_{50}.

Пороговая токсодоза *PD* (*P* от англ. primary — начальный) — количество ОВ, вызывающее начальные признаки поражения организма с определенной вероятностью или, что то же самое, начальные признаки поражения у определенного процента людей или животных. Пороговые токсодозы обозначают PD_{100} или PD_{50}.

Цифровые индексы, обозначающие процент пораженных (или вероятность поражения), в принципе могут иметь любое заданное значение. При оценке эффективности отравляющих веществ обычно используют значения LD_{50} (или соответственно ID_{50}, PD_{50}).

В дозах, меньших LD_{50}, ОВ вызывают поражения различной степени тяжести: тяжелые при 0,3—0,5 LD_{50}, средние при 0,2 LD_{50} и легкие приблизительно при 0,1 LD_{50}.

Табличные значения кожно-резорбтивных токсодоз ОВ справедливы для бесконечно большой экспозиции, т. е. для случая, когда попавшее на кожу ОВ не удаляется с нее и не дегазируется. Реально для проявления того или иного токсического эффекта на поверхности кожи должно оказаться большее количество яда, чем приведенное в таблицах токсичности отравляющих веществ. Это количество и время, в течение которого ОВ должно находиться на кожной поверхности при резорбции, помимо токсичности в значительной мере обусловлено скоростью всасывания ОВ через кожу. Так, по данным американских специалистов, вещество VX характеризуется кожно-резорбтивной токсодозой LD_{50} 6—7 мг на человека. Чтобы эта доза попала в организм,

200 мг капельно-жидкого VX должно быть в контакте с кожей в течение примерно 1 ч или ориентировочно 10 мг — в течение 8 ч. Благодаря защитным свойствам одежды это количество увеличивается и в летнее время для 8-часовой экспозиции составляет около 95 мг.

Сложнее рассчитать токсодозы для ОВ, заражающих атмосферу паром или тонкодисперсным аэрозолем и вызывающих поражения человека и животных через органы дыхания. Прежде всего делают допущение, что ингаляционная токсодоза прямо пропорциональна концентрации ОВ, C, во вдыхаемом воздухе и времени дыхания τ. Кроме того, необходимо учесть интенсивность дыхания V, которая зависит от физической нагрузки и состояния человека или животного. В спокойном состоянии человек делает примерно 16 вдохов в минуту и, следовательно, в среднем поглощает 8—10 л/мин воздуха. При средней физической нагрузке (езда на броне танка, марш) потребление воздуха увеличивается до 20—30 л/мин, а при тяжелой физической нагрузке (бег, земляные работы) составляет около 60 л/мин.

Таким образом, если человек массой G (кг) вдыхает воздух с концентрацией в нем ОВ C (мг/л) в течение τ (мин) при интенсивности дыхания V (л/мин), то удельная поглощенная доза ОВ (количество ОВ, попавшее в организм) D (мг/кг) будет равна

$$D = C\tau V/G.$$

Немецкий химик Ф. Габер предложил упростить это выражение. Он сделал допущение, что для людей или конкретного вида животных, находящихся в одинаковых условиях, отношение V/G постоянно. Разделив на него обе части уравнения, он получил выражение

$$T = C\tau.$$

Произведение $C\tau$ Ф. Габер назвал коэффициентом токсичности и принял его за постоянную величину. Это произведение, хотя и не является токсодозой в строгом смысле этого слова, позволяет сравнивать различные ОВ по ингаляционной токсичности. Если, например, $C\tau$ для иприта 1,5 мг·мин/л, а для фосгена 3,2 мг×мин/л, то ясно, что при действии через органы дыхания иприт примерно в 2 раза токсичнее фосгена.

При таком подходе не учитывается, конечно, что часть ОВ, попавшего в организм с вдыхаемым воздухом, выдыхается обратно, а часть ОВ обезвреживается организмом. Не учитывается и ряд других факторов, влияющих на токсичность. Тем не менее произведением $C\tau$ до сих пор пользуются для оценки ингаляционной токсичности ОВ. Часто его даже неправильно называют токсодозой. Более правильным представляется название относительной токсичности при ингаляции.

Для характеристики смертельной, выводящей из строя и пороговой токсичности ОВ, поражающих организм через органы дыхания в виде пара или аэрозоля, используют те же буквы и цифровые индексы, что и при токсодозах ОВ кожно-резорбтивного действия. Их обозначают соответственно $LC\tau_{100}$ и $LC\tau_{50}$, $IC\tau_{100}$ и $IC\tau_{50}$, $PC\tau_{100}$ и $PC\tau_{50}$.

Относительная токсичность ОВ при ингаляции зависит от физической нагрузки на человека. Для людей, занятых тяжелой физической работой, она будет значительно меньше, чем для людей, находящихся в покое. С увеличением интенсивности дыхания возрастет и быстродействие ОВ. Например, для GB при легочной вентиляции 10 л/мин и 40 л/мин значения $LC\tau_{50}$ составляют соответственно около 0,07 мг · мин/л и 0,025 мг · мин/л. Если для вещества CG произведение $C\tau$ 3,2 мг · мин/л при интенсивности дыхания 10 л/мин является среднесмертельным, то при легочной вентиляции 40 л/мин — абсолютно смертельным.

Следует заметить, что табличные значения константы $C\tau$ справедливы для коротких экспозиций, значительно различающихся, однако, для разных отравляющих веществ в зависимости от их физических, физико-химических и химических свойств. Для AC это значение справедливо при времени τ, измеряющемся несколькими минутами, для CG — уже в пределах одного часа. При вдыхании зараженного воздуха с невысокими концентрациями в нем ОВ, но в течение достаточно длительного промежутка времени значение $C\tau$ увеличивается вследствие частичного разложения отравляющего вещества в организме и неполного поглощения его легкими. Например, для AC относительная токсичность при ингаляции $LC\tau_{50}$ колеблется от 1 мг · мин/л для высоких концентраций его в воздухе до 4 мг · мин/л, когда концентрации ОВ невелики.

1.5. КЛАССИФИКАЦИЯ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Большое разнообразие ОВ по классам химических соединений, свойствам и боевому назначению, естественно, вызывает необходимость их классификации. Создать единую, универсальную классификацию ОВ практически невозможно, да в этом и нет необходимости. Специалисты различного профиля в основу классификации принимают наиболее характерные с точки зрения данного профиля свойства и особенности ОВ, поэтому классификация, составленная, например, специалистами медицинской службы, оказывается неприемлемой для специалистов, разрабатывающих средства и способы уничтожения ОВ или оперативно-тактические основы применения химического оружия.

За сравнительно недолгую историю химического оружия появлялось и существует поныне деление ОВ по самым различным признакам. Известны попытки классифицировать все ОВ по активным химическим функциональным группам, по стойкости и летучести, по табельности средств применения и токсичности, по методам дегазации и лечения пораженных, по патологическим реакциям организма, вызываемым ОВ. В настоящее время наибольшее распространение нашли так называемые физиологическая и тактическая классификации ОВ.

Физиологическая классификация легко воспринимается, так как в основе ее лежит деление ОВ по их наиболее выраженному действию на организм или по первым признакам поражения. В соответствии с этим все существующие ОВ делятся на шесть групп: нервно-паралитического действия (GA, GB, GD, VX); кожно-нарывного действия (HD, L); общеядовитого действия (AC, CK); удушающего действия (CG, DP); психотропного действия (BZ); раздражающего действия (PS, CN, DM, CS, CR).

Физиологическая классификация, как, впрочем, и все другие, весьма условна. С одной стороны, она позволяет объединить в единую для каждой группы систему мероприятий по дегазации и защите, санитарной обработке и первой медицинской помощи. С другой стороны, она не учитывает наличие у некоторых веществ побочного действия, иногда представляющего для пораженного большую опасность. Например, вещества раздражающего действия PS и CN способны вызвать тяже-

лые поражения легких, вплоть до смертельных, а DM вызывает общее отравление организма мышьяком. Хотя и принимают, что непереносимая концентрация раздражающих веществ должна быть минимально в 10 раз ниже смертельной, в реальных условиях применения ОВ это требование практически не соблюдается, о чем свидетельствуют многочисленные факты тяжелых последствий применения полицейских веществ за рубежом. Некоторые ОВ по действию на организм могут быть одновременно отнесены к двум или нескольким группам. В частности, вещества VX, GB, GD, HD, L обладают безусловно общеядовитым, а вещества PS, CN — удушающим действием. Кроме того, в арсенале химического оружия иностранных государств время от времени появляются новые ОВ, которые вообще трудно отнести к какой-либо из названных шести групп.

Тактическая классификация подразделяет ОВ на группы по боевому назначению. В армии США, например, все ОВ делят на две группы:

смертельные (по американской терминологии смертоносные агенты) — вещества, предназначенные для уничтожения живой силы, к которым относятся ОВ нервно-паралитического, кожно-нарывного, общеядовитого и удушающего действия;

временно выводящие живую силу из строя (по американской терминологии вредоносные агенты) — вещества, позволяющие решать тактические задачи по выведению живой силы из строя на сроки от нескольких минут до нескольких суток. К ним относятся психотропные вещества (инкапаситанты) и раздражающие вещества (ирританты).

Иногда группу ирритантов как веществ, выводящих живую силу из строя на период времени, незначительно превышающий период непосредственного воздействия ОВ и измеряемый минутами — десятками минут, выделяют в особую группу полицейских веществ. Очевидно, здесь преследуется цель исключения их из состава боевых ОВ в случае запрещения химического оружия. В некоторых случаях в отдельную группу выделяют учебные ОВ и рецептуры.

Тактическая классификация ОВ также несовершенна. Так, в группу смертельных ОВ объединены самые разнообразные по физиологическому действию соединения, причем все они являются лишь потенциально смертельными, ибо конечный результат действия ОВ зависит

от его токсичности, поступившей в организм токсодозы и условий применения. Классификация не учитывает и таких важных факторов, как химическая дисциплина живой силы, подвергающейся химическому нападению, обеспеченность ее средствами защиты, качество средств защиты, состояние вооружения и военной техники. Тем не менее физиологическая и тактическая классификации ОВ используются при изучении свойств конкретных соединений.

Нередко в литературе приводятся тактические классификации ОВ, основанные на учете быстроты и продолжительности их поражающего действия, пригодности к решению определенных боевых задач.

Различают, например, быстродействующие и медленнодействующие ОВ в зависимости от того, имеют они период скрытого действия или нет. К быстродействующим относят нервно-паралитические, общеядовитые, раздражающие и некоторые психотропные вещества, т. е. те, которые за несколько минут приводят к смертельному исходу или к утрате боеспособности (работоспособности) в результате временного поражения. К медленнодействующим веществам относят кожно-нарывные, удушающие и отдельные психотропные вещества, способные уничтожить или временно вывести из строя людей и животных только после периода скрытого действия, длящегося от одного до нескольких часов. Такое разделение ОВ также несовершенно, ибо некоторые медленнодействующие вещества, будучи введенными в атмосферу в очень высоких концентрациях, вызовут поражение в короткое время, практически без периода скрытого действия.

В зависимости от продолжительности сохранения поражающей способности ОВ подразделяют на кратковременно действующие (нестойкие или летучие) и долгодействующие (стойкие). Поражающее действие первых исчисляется минутами (AC, CG). Действие вторых может продолжаться от нескольких часов до нескольких недель после их применения в зависимости от метеорологических условий и характера местности (VX, GD, HD). Подобное подразделение ОВ также условно, поскольку кратковременно действующие ОВ в холодное время года нередко становятся долгодействующими.

Систематизация ОВ и ядов в соответствии с задачами и способами их применения основана на выделении веществ, используемых в наступательных, оборонитель-

ных боевых действиях, а также в засадах или при диверсиях. Иногда различают также группы химических средств уничтожения растительности или удаления листвы, средств разрушения некоторых материалов и иные группы средств решения конкретных боевых задач. Условность всех этих классификаций очевидна.

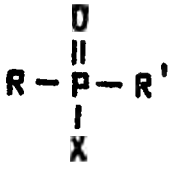
Встречается также классификация химических средств поражения по категориям табельности. В армии США они делятся на группы А, В, С. В группу А входят табельные химические боеприпасы, которые на данном этапе наиболее полно удовлетворяют предъявляемым к ним тактико-техническим требованиям. К группе В относятся запасные табельные химические боеприпасы, которые по основным тактико-техническим требованиям уступают образцам группы А, но при необходимости могут их заменить. Группа С объединяет средства поражения, которые на данном этапе сняты с производства, но могут состоять на вооружении до израсходования их запасов. Иными словами, в группу С входят средства поражения, снаряженные устаревшими отравляющими веществами.

Глава 2

ОТРАВЛЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА НЕРВНО-ПАРАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

2.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Группа отравляющих веществ нервно-паралитического действия объединяет соединения, специфически нарушающие нормальное функционирование нервной системы с появлением судорог, переходящих в параличи. Действие на нервную систему характерно для многих сильнодействующих ядов, но исторически в данной группе рассматриваются только производные фосфорной и алкилфосфоновых кислот общей формулы



где R — алкил или алкоксигруппа; R′ — алкокси-, алкилмеркапто-, замещенная при атоме азота аминогруппа; X — заместитель, связь которого с атомом фосфора менее устойчива по сравнению с R и R′. Это могут быть F, CN, ацилокси-, диалкиламиноэтилмеркапто-, нитрофеноксигруппа, остаток замещенных фосфорной или алкилфосфоновых кислот.

Первое сообщение о токсических свойствах фторангидридов алкиловых эфиров фосфорной кислоты (диалкилфторфосфатов) появилось в 1932 г. (В. Ланге, Г. Крюгер). Дальнейшие исследования в области токсичных производных кислот фосфора проводились во всех развитых капиталистических странах в условиях секретности, и до окончания второй мировой войны сведения о них в открытой печати не публиковались.

Появление этой группы ОВ связано с именем Г. Шрадера (Германия), возглавившего в 1934 г. главную научно-исследовательскую

лабораторию концерна «И. Г. Фарбениндустри» в г. Леверкузене. В поисках эффективных инсектицидов он обнаружил высокую токсичность некоторых фторсодержащих соединений. Так, было отмечено сильное удушающее действие пара трехфтористого хлора (ClF_3) и других фтор-галоидосодержащих соединений. Чрезвычайно токсичными оказались фторангидриды кислот фосфора. Эти открытия немедленно переместили акцент работ лаборатории в военно-химическую область, и Г. Шрадер сосредоточил свои усилия исключительно на исследовании фосфорорганических веществ.

К началу второй мировой войны сотрудниками лаборатории Г. Шрадера в г. Вуппераль-Эльберфельде было получено свыше 2000 новых фосфорорганических и фосфорсодержащих соединений, ряд из которых был отобран для изучения в качестве боевых отравляющих веществ, впоследствии принятых на вооружение армии. Подобные вещества в целях маскировки условно были названы трилонами, хотя вообще трилоны — это комплексообразователи, используемые в качестве аналитических средств и вспомогательных материалов для крашения тканей.

В 1936 г. был синтезирован «трилон 83», который был передан для определения боевой эффективности в химическую лабораторию военно-технического института в Шпандау близ Берлина. В сентябре 1939 г. концерн «И. Г. Фарбениндустри» уже получил заказ на строительство завода по производству «трилона 83», получившего к этому времени военный шифр «табун», с проектной мощностью 1000 т в месяц. В сентябре 1942 г. были получены первые 138 т табуна, а с мая 1943 г. завод в Дихернфурте-на-Одере недалеко от г. Бреслау (ныне г. Вроцлав в Польской Народной Республике) был выведен на проектную мощность, хотя постоянно работал с недогрузкой (максимальный выпуск в июне 1944 г. составил 793 т табуна). Тем не менее к концу второй мировой войны Германия имела запас табуна в 8770 т.

В 1939 г. в Германии был получен более токсичный по сравнению с табуном «трилон 46» или «трилон 144», получивший в дальнейшем название «зарин», а в конце 1944 г. — отравляющее вещество под названием «зоман». Крупнопромышленное производство этих ОВ, поражающих нервную систему, не было налажено к моменту окончательного разгрома гитлеровского фашизма. С июня 1944 г. зарин производился на опытной технологической установке, вывезенной после войны в США, а зоман проходил стадию лабораторных и предпромышленных исследований. К концу второй мировой войны запас этих веществ составлял 1260 т по зарину и примерно 20 т по зоману.

В США и Великобритании изучение органических производных кислот фосфора с целью изыскания среди них высокотоксичных соединений началось в 1939 г. В результате в качестве потенциального ОВ был отобран диизопропилфторфосфат (DFP). Для него отрабатывалась технология промышленного производства и осуществлялись полевые опыты. О фторангидридах алкилфосфоновых кислот, в частности о зарине и зомане, специалисты этих стран узнали, очевидно, лишь в конце войны, после того как в их руки попали документы, образцы боеприпасов немецкого производства и были вывезены в США специалисты фашистской Германии, в том числе Г. Шрадер с сотрудниками. Им была поручена разработка технологии зарина для США с учетом опыта эксплуатации установок по производству фосфорорганических ОВ в Германии.

К 1947 г. из Германии было переправлено в США около 1000 т

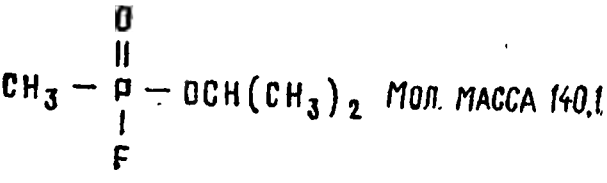
табуна и зарина для лабораторных и полевых испытаний, а год спустя в Эджвуде вступила в строй демонтированная на немецкой территории опытная установка по наработке зарина. Это вещество было принято на вооружение армии США и получило шифр GB. Завод по его промышленному производству вступил в строй в 1952 г. на территории арсенала Роки Маунтин в 16 км северо-западнее г. Денвера (штат Колорадо). Табун и зоман соответственно получили шифры GA и GD.

В середине 50-х годов в лабораториях британского концерна «Империэл кемикл индастриз», Шведского института оборонных исследований и концерна «Байер АГ» в Федеративной Республике Германии были синтезированы и испытаны на животных новые фосфорорганические соединения, названные из-за их структурной аналогии одному из передатчиков нервного импульса в организме ацетилхолину фосфорилхолинами и фосфорилтиохолинами. Когда было обнаружено, что некоторые из них превышают по токсичности вещества GB и GD, министерство обороны США приняло решение о более глубоком изучении в Эджвуде этих классов соединений, получивших шифр V-газов.

Из множества веществ в арсенале был отобран в качестве ОВ фосфорилтиохолин под шифром VX, производство которого началось в 1961 г. в г. Ньюпорт (штат Индиана). Один из основных промежуточных продуктов синтеза ОВ нервно-паралитического действия — дихлорангидрид метилфосфоновой кислоты — производится с начала 50-х годов на заводе в г. Масл Шоулс (штат Индиана).

Высокая токсичность ОВ нервно-паралитического действия, проявляющаяся при любых способах их попадания в организм, возможность применения всеми химическими средствами поражения, включая ракеты, в любых климатических условиях выдвинули их на ведущее место в арсенале химического оружия иностранных армий. Наибольшее значение среди ОВ имеют производные метилфосфоновой кислоты GB, GD и VX, в то время как фосфорсодержащие вещества GA и DFP перешли в область «классических ОВ» и представляют в настоящее время лишь исторический интерес.

2.2. ВЕЩЕСТВО GB



Химические названия: фторангидрид изопропилового эфира метилфосфоновой кислоты; изопропиловый эфир метилфторфосфоновой кислоты; изопропилметилфторфосфонат.

Условные названия и шифры: зарин, GB (США), трилон 144, Т144, трилон 46, Т46 (Германия).

Вещество GB впервые получено в 1939 г. Г. Шрадером в Германии под шифром «зарин», происхождение которого связывают с

первыми буквами фамилий сотрудников концерна «И. Г. Фарбениндустри» и управления вооружений сухопутных сил Г. Шрадера, О. Амброса и Ф. Риттера.

GB является одним из основных отравляющих веществ смертельного действия, состоящих на вооружении армии США. Согласно американским служебным документам, он предназначен для уничтожения живой силы противника путем заражения паром приземного слоя атмосферы. Веществом GB снаряжают табельные химические боеприпасы группы А, в том числе артиллерийские снаряды ствольной и реактивной артиллерии, включая корабельную, авиационные бомбы и кассеты, боевые части оперативно-тактических ракет. Боеприпасы, предназначенные для применения GB, кодируют тремя зелеными кольцами и маркируют надписью «GB GAS».

2.2.1. Токсические свойства

Характерной физиологической особенностью GB, как и других фосфорорганических ОВ, является его способность химически связывать и инактивировать биологические катализаторы различных реакций в организме (ферменты), среди которых важную роль играет холинэстераза — белок, встречающийся во многих органах и тканях организма, но основную функцию выполняющий в нервной системе, регулируя процесс передачи нервных импульсов.

Структурной единицей нервной системы является нервная клетка (нейрон), тело которой имеет несколько коротких отростков (дендритов) и один длинный (аксон), состоящий из нервного волокна с фибриллами и с разветвлением на конце. Дендриты воспринимают внешние и внутренние раздражения (свет, звук, механическое воздействие, изменение состава или состояния среды и т. д.) и передают их телу клетки, аксон же несет нервный импульс от тела клетки к рецепторам иннервируемых органов или к дендритам других нейронов.

Элементарное звено нервной системы состоит из нескольких последовательно расположенных друг за другом нервных клеток таким образом, что аксон одного нейрона находится около дендрита или тела другого нейрона. Однако между ними нет прямого контакта, они разделены пространством (щелью) шириной 20—50 нм,

заполненным плохо проводящей ток жидкостью. Эту область межнейронного контакта называют синапсом. Существуют также нервно-мышечные синапсы, когда аксон нервной клетки оканчивается в двигательной концевой пластинке, расположенной в мышце, и нервно-рецепторные синапсы, через которые возбуждение проходит от аксона к рецепторам органов чувств или выделительных желез.

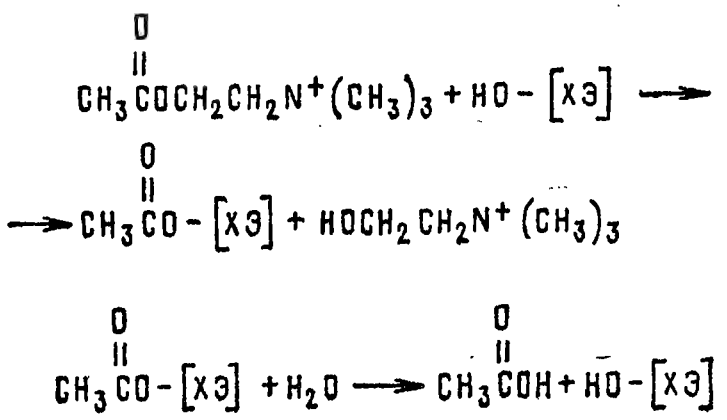
Нервный импульс (возбуждение) передается по этой цепи комплексно — электрическим и химическим способами. Передача по аксону имеет электрическую природу, то есть в первом приближении аналогична передаче электрического тока по проводнику. В межнейронных, нервно-мышечных и нервно-рецепторных синапсах связь между разобщенными звеньями цепи нервной системы осуществляется при помощи химических веществ — передатчиков нервных импульсов или медиаторов. Медиаторы находятся в специальных пузырьках в области окончаний нервных волокон. Под влиянием поступающего по аксону импульса они выделяются в синаптическую щель через пресинаптическую мембрану (мембрану перед синаптической щелью), возбуждают мембрану дендрита следующей нервной клетки или рецептора (постсинаптическую мембрану) и обеспечивают таким образом прохождение нервного импульса дальше. Нервные импульсы в организме человека распространяются со скоростью около 120 м/с.

В различных тканях и органах функционируют более 10 химических передатчиков нервных импульсов. В двигательной нервной системе, иннервирующей поперечнополосатую мускулатуру, в симпатических нервных волокнах, иннервирующих потовые железы, и в некоторых других отделах нервной системы таким передатчиком является ацетилхолин — сложный эфир, образующийся из уксусной кислоты и холина в присутствии биологического катализатора (холинацетилтрансферазы):

$$CH_3COH + HOCH_2CH_2N^+(CH_3)_3 \xrightarrow{K_T} CH_3COCH_2CH_2N^+(CH_3)_3 + H_2O$$

До тех пор, пока медиатор, в частности ацетилхолин, будет сохраняться в синапсе, через последний с часто-

той 1000 имп./с будут проходить нервные возбуждения. Для того чтобы работа нервной системы нормализовалась, необходимо сразу же после прохождения импульса разложить медиатор. Обычно так и происходит: как только ацетилхолин окажет свое действие в синапсе, с ним немедленно вступает в химическую реакцию фермент ацетилхолинэстераза. В результате реакции образуются аминоспирт, холин и ацетилированная холинэстераза. Последняя химически неустойчива и быстро расщепляется водой с выделением уксусной кислоты и регенерацией исходной холинэстеразы:



Скорость процесса колоссальна: каждая молекула холинэстеразы успевает разложить за 1 с 25 тыс. молекул ацетилхолина, в то время как гидролиз ацетилхолина без фермента длится часами.

Причиной высокой токсичности вещества GB и других ФОВ является химическое связывание ими холинэстеразы с образованием фосфонилированного фермента, следствием чего является потеря ферментом каталитической активности. Ацетилхолин, сохраняющийся в неизменном виде в межнейронных, нервно-мышечных и нервно-рецепторных синапсах, перевозбуждает двигательную, непроизвольную мускулатуру и выделительные железы. В результате перевозбуждения двигательных мышц возникают мышечные судороги, переходящие в параличи. Сокращение мышц, работающих без участия сознания (сердечных, дыхательных мышц, мышц пищеварительного тракта, мочевого пузыря, зрачков глаз и т. д.), вызывает нарушение работы соответствующих органов; также сопровождающееся спазмами, подергиваниями, параличами. Непрекращающееся функционирование выделительных желез типа потовых или слюн-

ных вызывает потливость пораженного и обильное слюноотделение. Тяжесть поражений веществом GB и другими ФОВ определяется степенью связывания ими холинэстеразы.

Отравление веществом GB происходит при любом способе проникновения его в организм: при вдыхании пара, в результате всасывания парообразного или жидкого вещества через неповрежденную или поврежденную кожу и слизистые оболочки глаз, при приеме зараженной воды или пищи, при контакте с зараженными поверхностями.

Относительная токсичность GB при ингаляции $LC\tau_{50}$ 0,075 мг · мин/л. Первыми признаками поражения являются сужение зрачков глаз (миоз) и затруднение дыхания; они проявляются при концентрации GB в воздухе 0,0005 мг/л через 2 мин. Кожно-резорбтивная токсодоза GB составляет LD_{50} 24 мг/кг, пероральная — 0,14 мг/кг. При действии через обнаженную кожу парообразного вещества $LC\tau_{50}$ 12 мг · мин/л.

При воздействии 0,1 $LC\tau_{50}$ или 0,1 LD_{50} обычно наблюдаются поражения легкой степени, признаками которых являются миоз, слюноотделение, потливость. Почти одновременно развиваются признаки отравления, связанные с явлениями спазма кровеносных сосудов, бронхов, легких и сердечной мышцы. Возникают одышка, затруднение дыхания, болевые ощущения в груди и в области лба, общая слабость и ослабление сознания. Поражения легкой степени приводят к потере работоспособности на 1—5 сут.

Отравления средней степени наступают при 0,2 $LC\tau_{50}$ или 0,2 LD_{50}. Признаки поражения наступают быстрее и более ярко выражены. Возникают стойкий миоз, боль в глазах при напряжении зрения, слезотечение. Усиливается головная боль, наблюдается выделение из носа водянистой жидкости. При нарастании чувства страха появляется повышенное отделение холодного пота. Развивающийся периодический спазм гортани и бронхов приводит к затруднению дыхания, астматическим приступам, тошноте и рвоте. На фоне увеличения частоты сердечных сокращений наблюдаются мелкие мышечные подергивания, потеря координации движений, кратковременные судороги. Появляется непроизвольное мочеиспускание и отделение кала. Пораженный выходит из строя на 1—2 нед, а при несвоевременном оказании медицинской помощи возможен смертельный исход. Пол-

ное восстановление активности холинэстеразы и выздоровление растягиваются на 4—6 нед.

Отравления тяжелой степени вызываются 0,3—0,5 LCt_{50} или 0,3—0,5 LD_{50}. При этом период скрытого действия практически отсутствует. Признаки поражения те же, что при отравлениях средней степени, но развиваются очень быстро. Пораженный жалуется на потерю зрачками рефлекса, мучительное давление в глазах и сильные головные боли. Возникают рвота, моче- и калоотделение, удушье. Примерно через 1 мин наступает потеря сознания и наблюдаются сильные судороги, переходящие в параличи. Смерть наступает через 5—15 мин от паралича дыхательного центра и сердечной мышцы.

При одинаковых токсодозах GB признаки поражения быстрее всего (через 1 мин и даже раньше) появляются при ингаляции, несколько медленнее (через несколько минут) при попадании в организм через желудочно-кишечный тракт и наиболее медленно (через 15—20 мин и позже) — через кожу. На месте попадания на кожу жидкого ОВ отмечаются мелкие мышечные подергивания.

Вещество GB обладает кумулятивными свойствами, то есть действие нескольких небольших доз его, поступающих с интервалом до суток, суммируется и может вызвать тяжелые или смертельные отравления.

2.2.2. Физические свойства

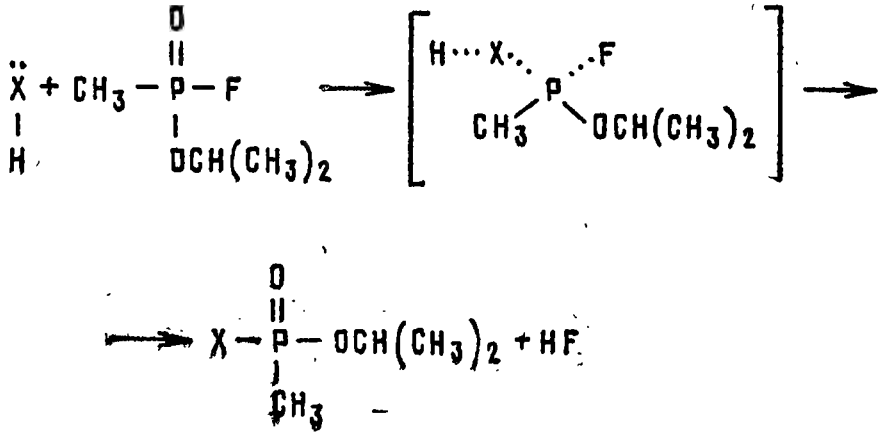
Вещество GB представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с плотностью 1,0943 г/см^3 (20° С), не имеющую запаха; плотность пара по воздуху 4,86; смешивается с водой и органическими растворителями во всех соотношениях. Кипит при температуре 151,5° С с частичным разложением, поэтому перегоняют его в вакууме. Давление насыщенного пара 1,48 мм рт. ст. (20° С), максимальная концентрация пара C_{max}^{20} 11,3 мг/л, что позволяет создавать смертельные концентрации GB при экспозиции, не превышающей 1 мин. Вещество GB затвердевает при температуре минус 57° С, вследствие чего его применение возможно в любое время года.

Парообразный и жидкий GB легко сорбируется пористыми материалами (тканями, шерстью, древесиной, кирпичом, бетоном), впитывается в окрашенные поверхности и резинотехнические изделия. Это создает опасность отравлений у личного состава, вышедшего из

зараженной атмосферы и снявшего средства защиты органов дыхания, за счет десорбции отравляющего вещества с пористых поверхностей.

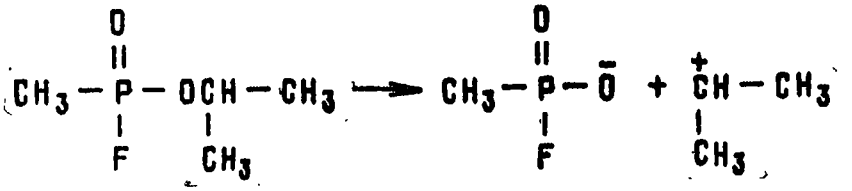
2.2.3. Химические свойства

Вещество GB химически довольно устойчиво. Реакционная способность GB определяется его свойствами как фторангидрида достаточно сильной метилфосфоновой кислоты, а также сложного эфира этой кислоты и изопропилового спирта. Большинство реакций с GB происходит с разрывом связи фосфор — фтор. Этому способствует высокая полярность связи, поскольку атом фтора характеризуется самым большим из всех атомов сродством к электронам. За счет этого, а также за счет полярности связи фосфора с фосфонильным кислородом атом фосфора обеднен электронами и является основным объектом атаки отрицательно заряженных ионов или молекул реагентов, имеющих свободные пары электронов (так называемых нуклеофильных реагентов). В соответствии с этим для GB характерны реакции нуклеофильного замещения по положительно поляризованному атому фосфора с потерей фтора, причем этот процесс происходит через стадию переходного состояния, т. е. имеет бимолекулярный механизм:



Скорость подобных реакций зависит от степени нуклеофильности реагентов, от их концентрации, а также от температуры и реакционной среды.

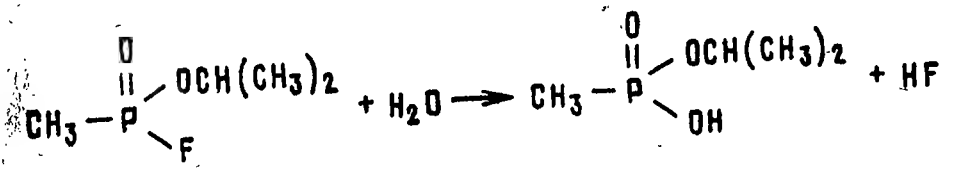
В жестких условиях, например, при кипячении GB с кислотами и щелочами или при сильном его нагревании происходят реакции и по сложноэфирной связи с отрывом изопропильного катиона:



В дальнейшем в зависимости от условий реакции происходит стабилизация ионов с образованием, как правило, нетоксичных соединений.

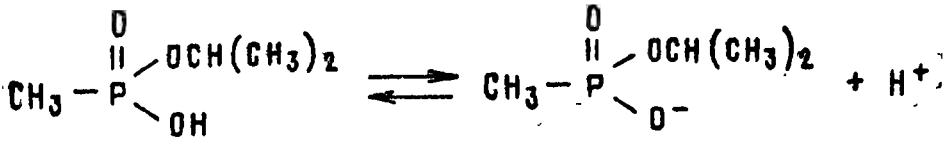
Гидролиз

Фторангидрид изопропилового эфира метилфосфоновой кислоты гидролизуется в нейтральных водных растворах с образованием двух нетоксичных кислых продуктов — изопропилового эфира метилфосфоновой кислоты и фтористоводородной кислоты:

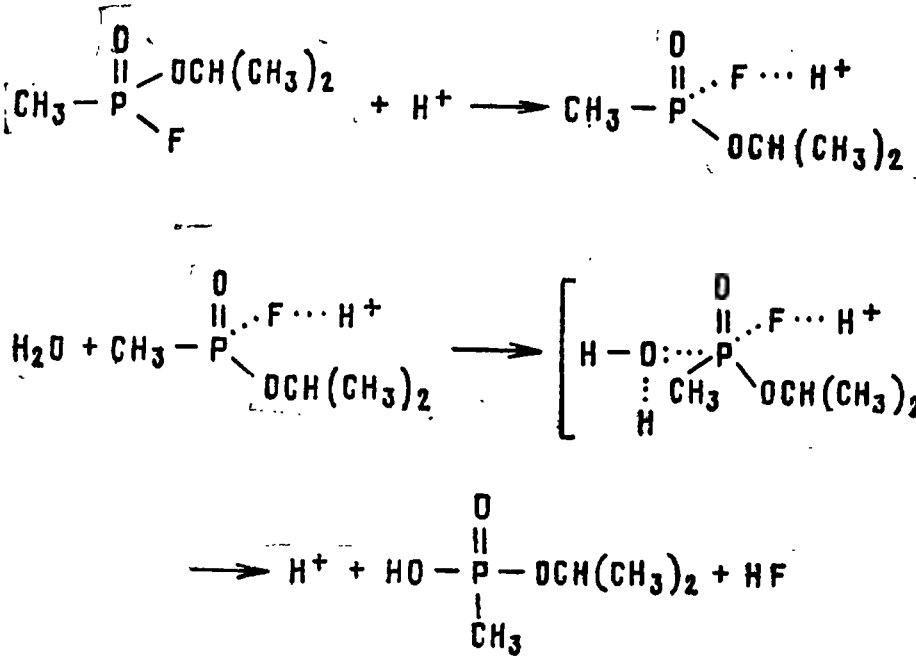


Скорость гидролиза возрастает с повышением температуры и концентрации GB, но особенно сильно изменяется в присутствии кислот, щелочей и различных катализаторов.

При концентрации GB в водном растворе меньше 14 мг/л и температуре 25° С за 54 ч гидролизуется 50% продукта. При более высоких концентрациях GB скорость гидролиза возрастает из-за каталитического влияния его продуктов. Кислый изопропиловый эфир метилфосфоновой кислоты легко диссоциирует на ионы:



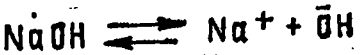
Ионы водорода (протоны) способны, как известно, к образованию водородных связей с атомами фтора, что ведет к ослаблению связи последнего с фосфором и к облегчению атаки положительно поляризованного атома фосфора молекулой воды:

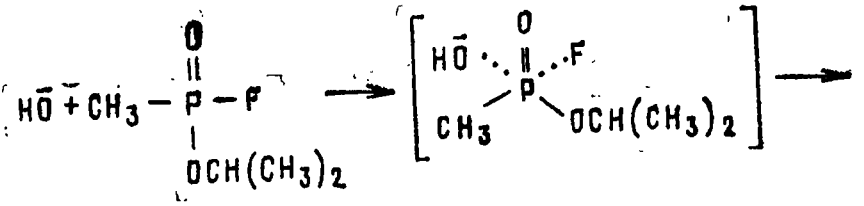


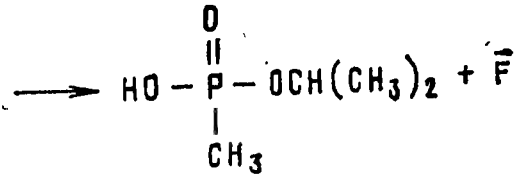
В связи с этим даже без добавки кислот гидролиз GB является самоускоряющимся (автокаталитическим) процессом, так как образующиеся в результате гидролиза кислые вещества поставляют протоны во все возрастающем количестве.

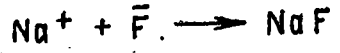
Естественно, что добавление в воду любых минеральных или органических протонодонорных кислот вызовет ускорение гидролиза GB. Так, при концентрации ОВ в растворе 140 мг/л и температуре 20—30° С соединение практически полностью разлагается при pH=3 за 100 ч, а при pH=1 — менее чем за 2 ч.

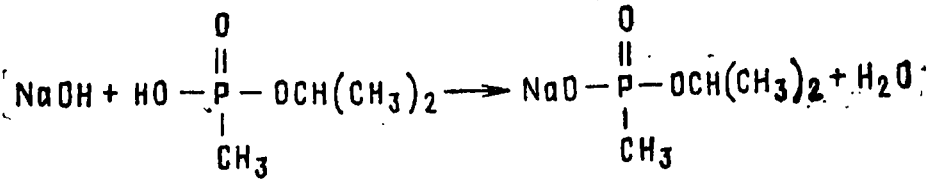
Гидролиз GB в присутствии щелочей происходит значительно быстрее, чем в присутствии кислот. Это объясняется большей нуклеофильностью аниона гидроксила HO^- по сравнению с недиссоциированной молекулой воды:



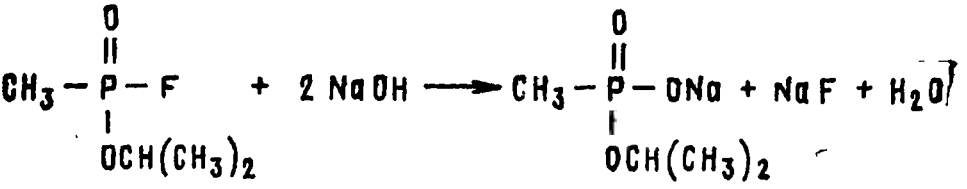








Суммарно гидролиз GB в щелочной среде описывается уравнением:

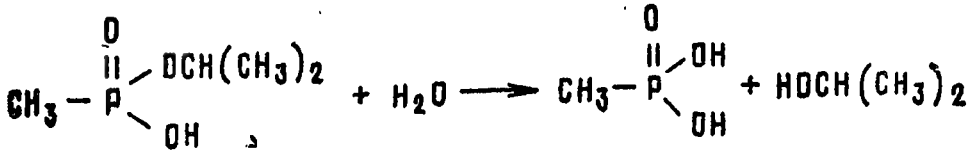


Скорость гидролиза изменяется пропорционально концентрации гидроксильных ионов, возрастая с ее увеличением. Время полного разложения GB с концентрацией 140 мг/л при температуре 20—30° С и pH=9,5 составляет 66 мин, а при pH=11,5 около 1,5 мин. Ориентировочно время гидролиза GB (ч) для pH=7—13 и температуры 25° С можно рассчитать по формуле

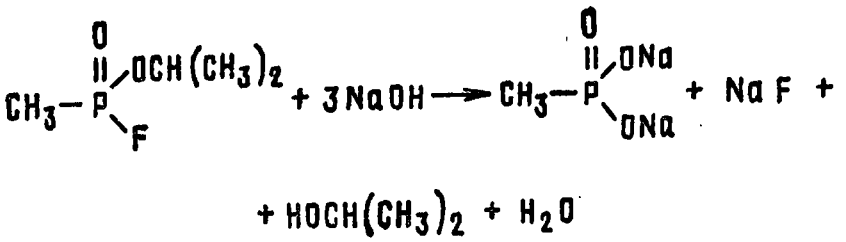
$$\tau_{1/2} = 5{,}4 \cdot 10^{8} \cdot 10^{-pH}.$$

Таким образом, водные растворы щелочей можно использовать для уничтожения фторангидрида изопропилового эфира метилфосфоновой кислоты.

При кипячении GB с растворами кислот и щелочей реакция не останавливается на замещении атома фтора, а происходит дальнейший гидролиз по эфирной связи:



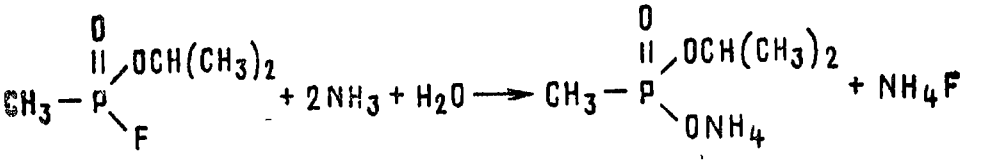
При избытке щелочей продуктами реакции являются соли метилфосфоновой и фтористоводородной кислот и изопропиловый спирт

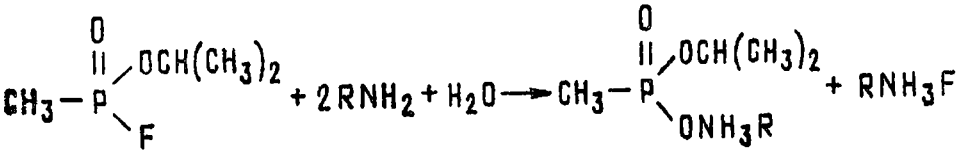


Все продукты нетоксичны.

Реакции с аммиаком и аминами

Водные растворы аммиака и аминов разлагают GB примерно с такой же скоростью, что и водные растворы щелочей с образованием нетоксичных аммониевых или соответственно N-замещенных аммониевых солей:

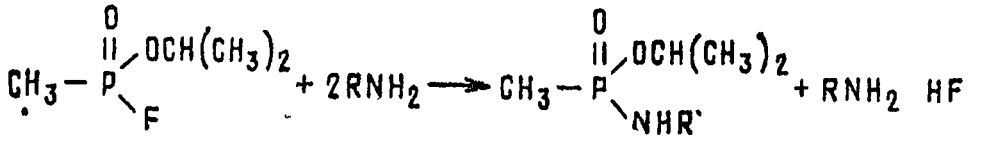




Реакционная способность аминов по отношению к GB возрастает по мере увеличения их основности. Вод-

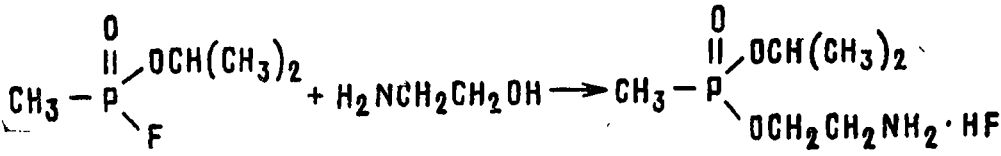
ные растворы аммиака и аминов пригодны для дегазации GB.

В безводной среде изопропиловый эфир метилфторфосфоновой кислоты взаимодействует с аминами медленно и обычно при нагревании. При комнатной температуре в реакцию вступают только первичные амины с образованием химически стойких алкиламидов изопропилового эфира метилфосфоновой кислоты:



Реакция вряд ли пригодна для дегазации ФОВ.

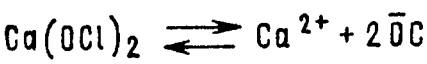
В безводных растворах нуклеофильность аминов настолько незначительна, что при обработке хлороформенного раствора GB бифункциональным моноэтаноламином образуется не амид, а сложный аминоэтиловый эфир замещенной метилфосфоновой кислоты



Он находится в растворе в виде нетоксичного фторгидрата.

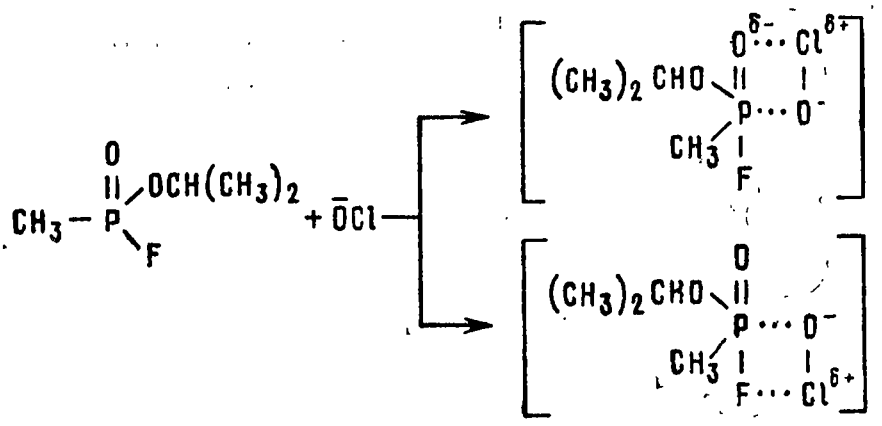
Реакции с гипохлоритами

Гипохлориты щелочных и щелочноземельных металлов диссоциируют в водно-щелочных растворах на катион металла и анион гипохлорита, например:

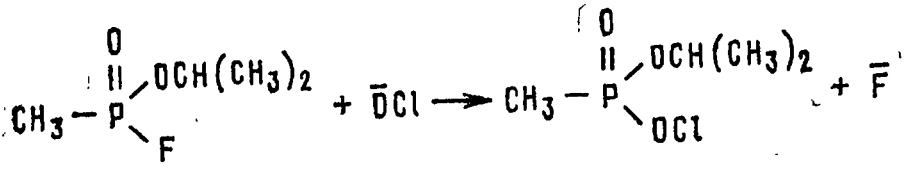


Анион гипохлорита обусловливает направление и скорость реакции гипохлоритов с GB, поскольку, с одной стороны, как и все анионы, он более нуклеофилен, чем молекула воды, а с другой стороны, распределение электронной плотности в нем по связи между кислородом и хлором таково, что электроны несколько смещены в сторону кислорода. В итоге анион имеет два ре-

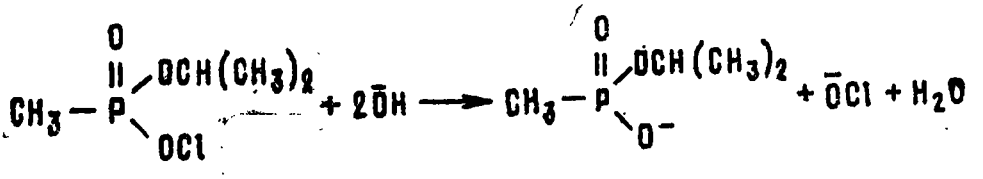
акционных центра: нуклеофильный на атоме кислорода и электрофильный на атоме хлора. Принимая во внимание наличие в молекуле GB одного электрофильного реакционного центра на атоме фосфора и двух нуклеофильных — на атомах фтора и фосфонильного кислорода, можно представить два варианта образования переходного состояния:



Относительно высокая скорость этой стадии дает основание предполагать, что полярный ион гипохлорита выступает одновременно как нуклеофильный реагент и как электрофильный катализатор разложения GB. Во всяком случае результатом первой стадии процесса является легкое замещение фтора в GB на гипохлоритную группу:



Образующееся соединение очень неустойчиво и разлагается с регенерацией (учитывая щелочную среду) иона гипохлорита:



Каталитический эффект разложения GB ионами гипохлорита подтверждается сильной зависимостью ско-

рости реакции от pH среды, с повышением которой увеличивается степень диссоциации молекул гипохлоритов на ионы. Так, при разложении вещества GB хлором в водном растворе реагентом, по существу, является хлорноватистая кислота, генерирующая в щелочной среде ионы гипохлорита, т. е. в растворе имеет место равновесие:

$$Cl_2 + 2H_2O \underset{}{\overset{2H^+}{\rightleftharpoons}} 2HOCl \overset{2\bar{O}H}{\rightleftharpoons} 2\bar{O}Cl + 2H_2O$$

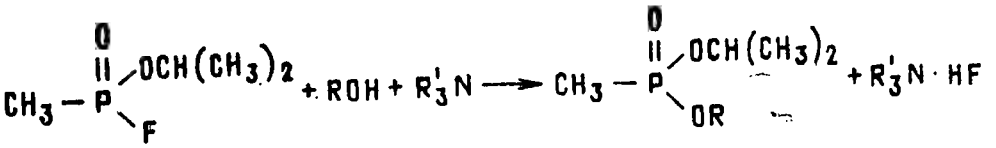
В кислой среде это равновесие будет смещаться влево, в сторону образования молекулярного хлора, а в щелочной — вправо, в сторону образования ионов ClO^-. Экспериментально показано, что при pH=7 гидролиз GB происходит при концентрации молекулярного хлора, в 8 раз меньшей, чем при pH=6, а при pH=8 — в три раза меньшей, чем при pH=7.

Скорость разложения GB водно-щелочными растворами гипохлоритов всего в 2—2,5 раза ниже, чем водными растворами щелочей, поэтому гипохлориты могут найти применение для создания полидегазирующих рецептур, позволяющих уничтожать наряду с G-газами также V-газы и иприты.

Катализаторами разложения GB являются также многие другие соединения, например хромовокислые, молибденовокислые и вольфрамовокислые натрий, калий или кальций, продуктами диссоциации которых являются анионы CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} или WoO_4^{2-}. Механизм их действия аналогичен ионам гипохлорита, однако ускоряющий эффект значительно (по некоторым данным в 100 раз и более) слабее. В некоторых случаях водные или водно-щелочные растворы этих веществ могут использоваться для дегазации приборов.

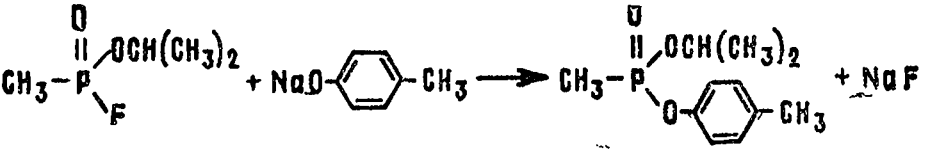
Реакции со спиртами и фенолами

Изопропиловый эфир метилфторфосфоновой кислоты вступает в реакции со спиртами и фенолами только в присутствии акцепторов фтористого водорода (например, третичных алифатических аминов, пиридина и др.) с образованием средних эфиров метилфосфоновой кислоты:



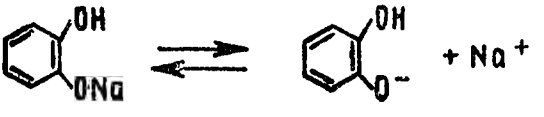
Практическое значение для целей дегазации GB имеют реакции с алкоголятами и фенолятами щелочных металлов в растворителях, способствующих диссоциации этих соединений, например:

Нуклеофильные ионы RO^- атакуют положительно поляризованный атом фосфора и легко замещают фтор. Поскольку реакция происходит даже в слабощелочной среде (при pH ~ 7,6), спиртовые растворы некоторых фенолятов, например крезолята натрия, используют для дегазации GB на кожных покровах, одежде и других поверхностях:

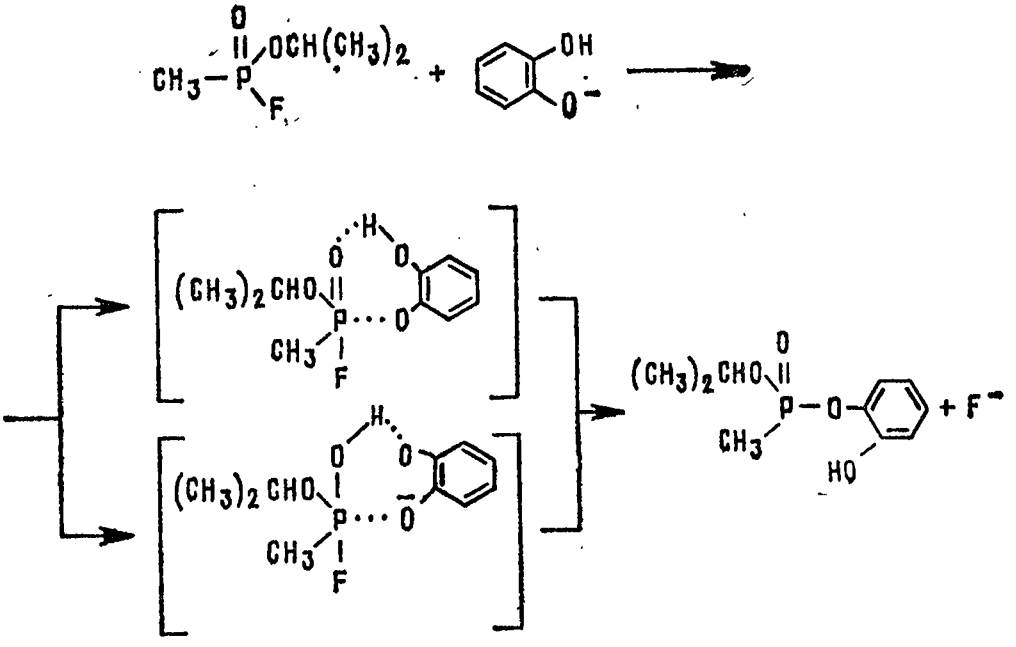


Взаимодействие GB с фенолятами происходит настолько легко, что даже сухие феноляты щелочных металлов разлагают парообразное ОВ. Это можно, в частности, использовать для уничтожения ОВ, адсорбированного одеждой, после выхода из зараженной атмосферы или при входе в вентилируемые убежища: одежду «опудривают» смесью тонкоизмельченных фенолятов с тальком.

Феноляты с двумя-тремя оксигруппами, две из которых расположены в ортоположении друг к другу (1,2-диоксибензол, т. е. пирокатехин, или еще лучше 1, 2, 8-триоксибензол, т. е. пирогаллол), вступают в реакцию с GB еще легче, чем обычные феноляты, особенно если они образуют ион монофенолята типа



Повышение скорости реакции, по-видимому, связано с увеличением электрофильности атома фосфора за счет переноса протона свободной оксигруппы двух-, трехфункционального фенола на фосфонильный кислород GB или образования водородной связи между ними:



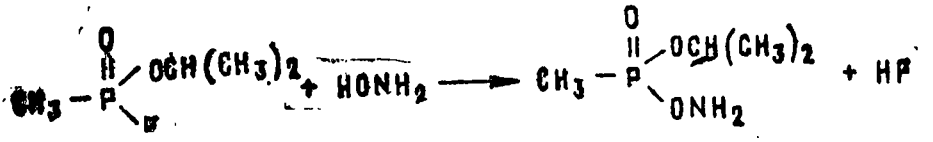
Скорость взаимодействия ФОВ с двух- или трехфункциональными фенолами сравнима со скоростью щелочного гидролиза (в случае пирокатехина она всего в 2,5 раза меньше скорости щелочного гидролиза).

Алкоголяты щелочных металлов очень энергично взаимодействуют с GB (как, впрочем, и со всеми другими известными ОВ, в том числе GD, VX, HD) в безводных смесях даже ассоциированных нейтральных и основных органических растворителей, что дает возможность готовить на их основе полидегазирующие рецептуры. Особенно пригодны для этих целей щелочные алкоголяты аминоспиртов или целлозольвов (алкоксиспиртов).

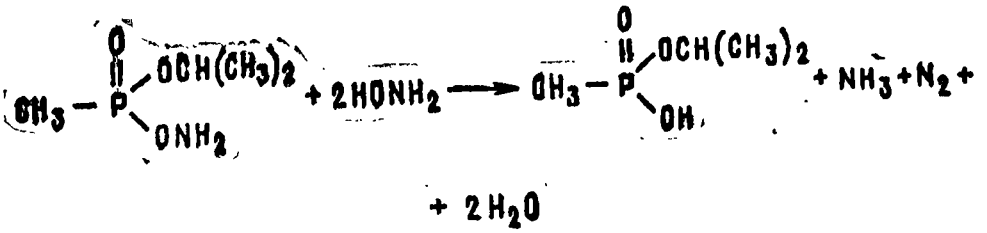
Реакции с гидроксиламином и его производными

Гидроксиламин $HONH_2$ в водных растворах ускоряет гидролиз GB, однако не настолько сильно, как можно было бы ожидать на основании его основности. Это

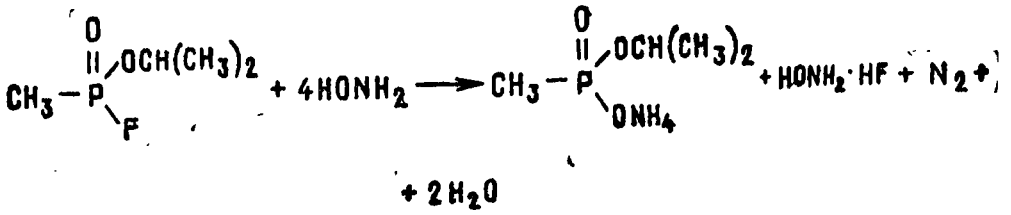
связано с тем, что он вступает в реакцию с GB не в ионной, а в молекулярной форме:



Образующееся соединение неустойчиво и разлагается гидроксиламином:

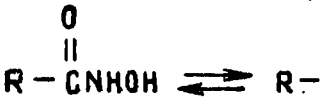


Суммарно ракция может быть представлена схемой:

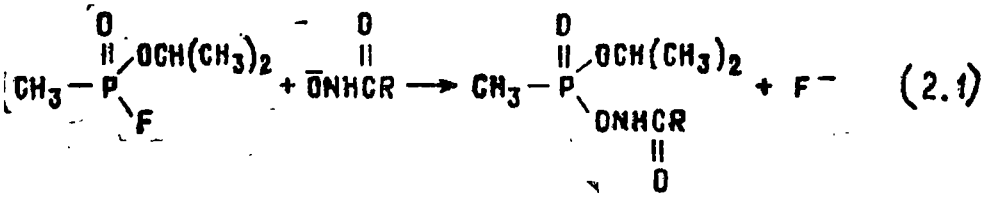


Более активны по отношению к GB некоторые производные гидроксиламина, особенно гидроксамовые кислоты RC(O)NHOH, оксимы альдегидов (альдоксимы) RCH=NOH и оксимы кетонов (кетоксимы) RR′C=NOH, где R и R′ — алкил или арил. Взаимодействие GB с этими производными заслуживает внимания не только с точки зрения использования их для дегазации и индикации GB, но и с позиций нахождения среди оксимов и гидроксамовых кислот средств лечения поражений ФОВ.

Для гидроксамовых кислот характерно наличие двух таутомерных форм:

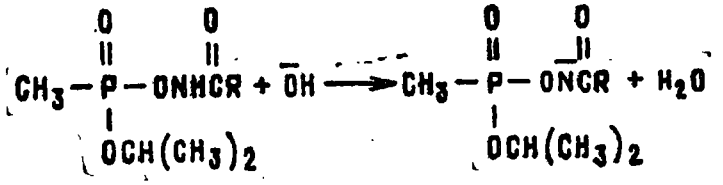


Для таутомерной оксиминной формы условия взаимодействия с GB представляются более благоприятными из-за возможности образования водородной связи между водородом гидроксильной группы, связанной с углеродным атомом гидроксамовой кислоты, и фтором или фосфонильным кислородом молекулы ФОВ. Если учесть, однако, что максимальная скорость реакции GB с гидроксамовыми кислотами наблюдается в слабощелочной среде (pH=7,5—7,6), т. е. в условиях, когда независимо от таутомерной формы кислота ионизирована, оба аниона легко замещают атом фтора с образованием смешанного ангидрида гидроксамовой и метилфосфоновой кислот:

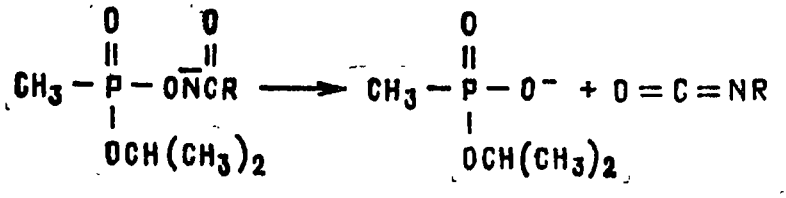


(2.1)

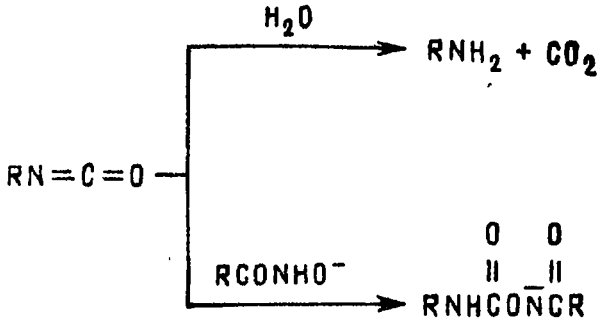
В щелочной среде этот ангидрид теряет протон:



Промежуточно образовавшийся анион неустойчив и разлагается, претерпевая перегруппировку В. Лоссена, на анион изопропилового эфира метилфосфоновой кисты и алкил (арил) изоцианат:

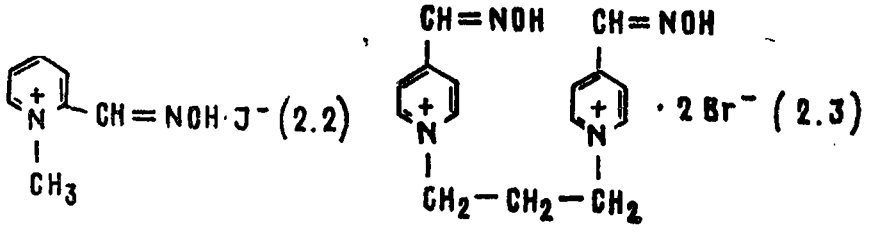


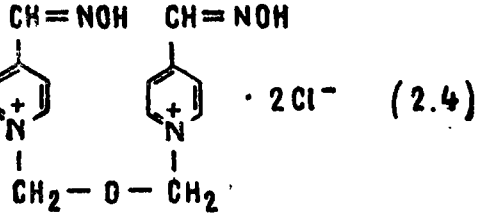
Изоцианат реагирует либо с водой, либо с гидроксамовой кислотой:



Суммарная скорость всех этих превращений определяется скоростью реакции (2.1) и в некоторых случаях оказывается очень высокой. Например, гидролиз GB на 50% в слабощелочном растворе (pH ~ 7,6) при температуре 30° С и концентрации 320 мг/л происходит примерно за 5 ч. При добавлении в раствор бензгидроксамовой кислоты ($C_6H_5CONHOH$) это время сокращается до 2 мин, а в присутствии *n*-метоксибензгидроксамовой кислоты (*n*-$CH_3OC_6H_4CONHOH$) составляет всего 0,6 мин. Скорость разложения GB превосходит, таким образом, даже скорость его щелочного гидролиза.

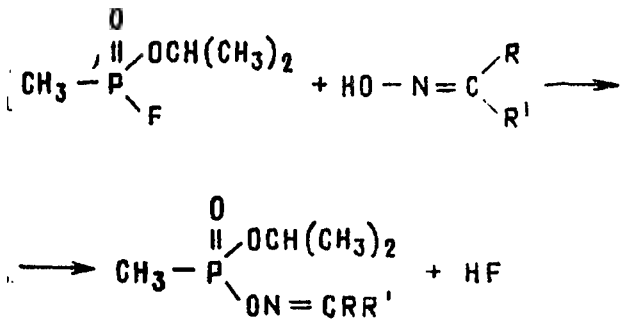
Оксимы альдегидов и кетонов также обладают способностью ускорять гидролиз GB, не уступая в ряде случаев гидроксамовым кислотам. К ним относятся, в частности, моноизонитрозоацетон (оксиминоацетон) $CH_3COCH=NOH$, йодметилат 2-оксиминометилпиридина или 2-ПАМ (2.2), соль 4-оксиминометилпиридина с 1,3-дибромпропаном или ТМБ-4 (2.3) или с простым хлорметиловым эфиром (2.4):





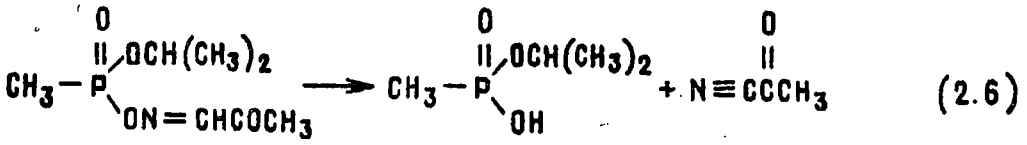
Среди кетоксимов наиболее эффективны монооксимы алифатических α-дикетонов типа диацетилмонооксима (ДАМ) $CH_3COC(=NOH)CH_3$.

Реакция GB с оксимами наиболее легко происходит в слабощелочной среде (pH ~ 7,6) с образованием на первой стадии фосфорилированного оксима:



(2.5)

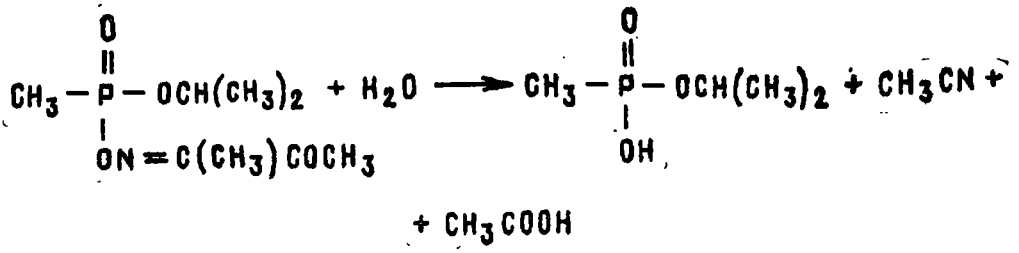
Продукт реакции (2.5) в ряде случаев (например, с 2-ПАМ) обладает более сильным антихолинэстеразным действием, чем само вещество GB. Однако он неустойчив. При R=ацил, а R′=H этот промежуточный продукт разлагается с выделением синильной кислоты (реакции 2.6 и 2.7), которая легко индицируется. Это дает возможность использовать моноизонитрозоацетон в аналитических целях:



(2.6)

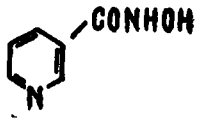
(2.7)

В случае вовлечения в реакцию с GB кетоксимов с карбонильной группой в α-положении к атому углерода, несущему оксиминогруппу, образуются соответствующие нитрилы карбоновых кислот, например для ДАМ:



Суммарная скорость реакций оксимов с ФОВ настолько велика, что позволяет использовать их как для обнаружения и дегазации отравляющих веществ, так и для лечения при поражении. Скорость взаимодействия GB с 2-ПАМ или салицилальдоксимом *о*-$HOC_6H_4CH{=}{\rightarrow}{\rightarrow}{=}NOH$, например, не уступает скорости щелочного гидролиза GB.

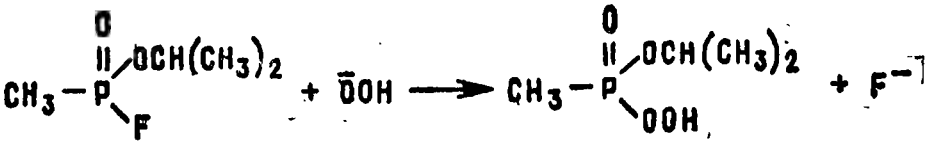
Для лечения поражений ФОВ путем реактивации ингибированной ими ацетилхолинэстеразы из оксимов нашли применение 2-ПАМ, моноизонитрозоацетон («МИНА») $CH_3COCH{=}NOH$, диизонитрозоацетон («ДИНА») $HON{=}CHCOCH{=}NOH$, а из гидроксамовых кислот — никотингидроксамовая кислота



и ее йодметилат.

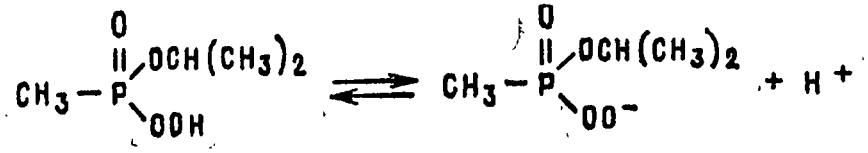
Реакции с перекисями

Изопропилфторметилфосфонат легко реагирует с перекисью водорода в щелочной среде и с другими перекисями при значениях pH ⩾ 8,4. В этих условиях образуются анионы гидроперекисей и перекисей, поэтому реакция по своему механизму идентична щелочному гидролизу GB:



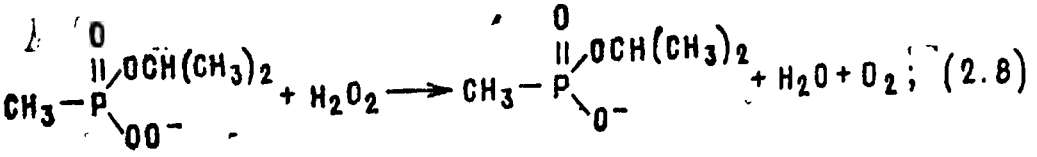
Образующаяся гидроперекись изопропилового эфира метилфосфоновой кислоты очень неустойчива. В случае

ее диссоциации перекисный анион, являясь сильным окислителем, способен окислять многие ароматические амины в окрашенные диазосоединения:

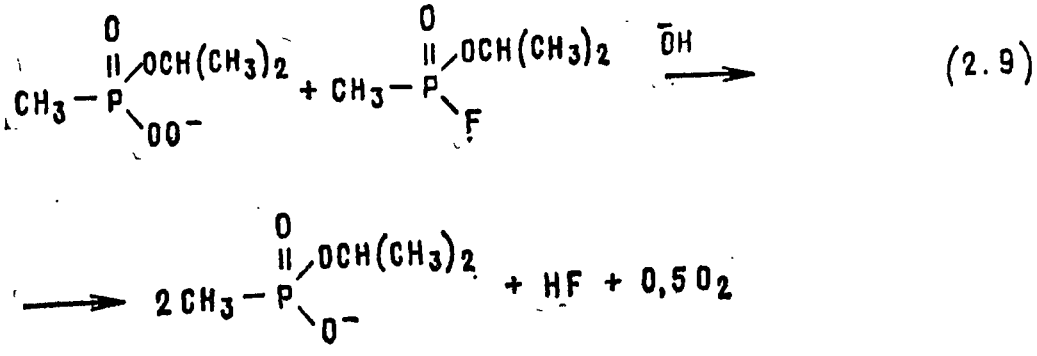


Эту реакцию используют при аналитическом определении GB.

Как гидроперекись, так и ее анион быстро разлагаются до нетоксичных продуктов в результате реакции либо с перекисью водорода (реакция 2.8), либо с другой молекулой GB (реакция 2.9):



(2.8)



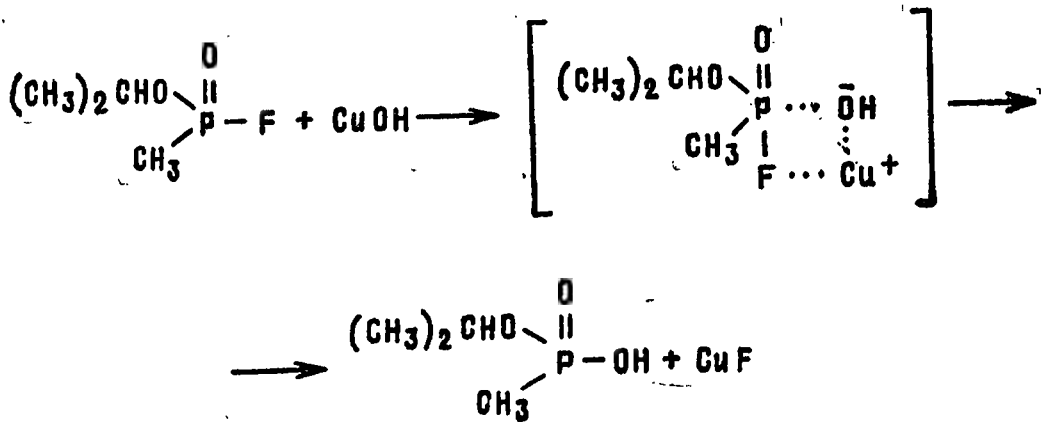
(2.9)

При pH=7,4 (водный раствор бикарбоната натрия) время 50% гидролиза GB при добавлении 0,1% перекиси водорода сокращается с 8 ч до 84 мин, а при pH=8,4 (водный раствор фосфата натрия) — с 84 мин до 12 мин. Для дегазации GB и других фторангидридов алкилфосфоновых кислот рекомендуются 3% растворы перекиси водорода в щелочах; в них разложение OB происходит примерно в 50 раз быстрее, чем при щелочном гидролизе.

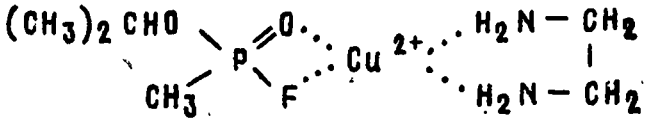
В аналитических целях помимо перекиси водорода используют перекиси щелочных и щелочноземельных металлов (Na_2O_2, BaO_2) и другие неорганические и органические перекиси.

Электрофильные реакции

Наиболее интересны реакции GB с гидроокисями магния, меди, кобальта, марганца, церия, алюминия и кальция, которые ускоряют его гидролиз. Наибольший эффект их проявляется при pH=6—8: в кислой среде гидроокиси переходят в малоактивные соли, а в сильно щелочной — осаждаются и выбывают из сферы реакции. При благоприятных условиях достаточно введения небольших количеств ионов металла, чтобы существенно ускорить гидролиз ОВ. Стоит, например, при температуре 25° С и pH=6,5 прибавить одну часть Cu^+ на миллион частей воды, как время гидролиза GB на 50% сокращается со 175 ч до 2 ч. При этом нуклеофильная оксигруппа гидроокиси металла атакует положительно поляризованный атом фосфора при поддержке катиона металла, вступающего во взаимодействие со фтором:



Еще быстрее ускоряют гидролиз GB хелатные (циклические) комплексы ионов металлов, в частности меди, с соединениями основного характера с алкилендиаминами и их производными, с имидазолом, дипиридилом и др. Каталитическое действие хелатных комплексов связано с образованием промежуточного соединения:



Электрофильный ион металла оттягивает электроны от атомов кислорода и фтора, что ведет к увеличению частичного положительного заряда на фосфоре и облегчению нуклеофильной атаки воды. Так, время гидролиза на 50% GB с концентрацией 490 мкмолей/л в чистой воде при pH=7 и температуре 25° С составляет 54 ч. Если в эту воду добавить хелатное комплексное соединение двухвалентной меди Cu^{2+} с 1,2-*бис*-(N,N-диметиламино)этаном в концентрации 2425 мкмолей/л, то это время снижается до 30 с.

Таким образом, водные растворы хелатных комплексов меди можно применять для дегазации GB на мелких объектах и некоторых участках тела.

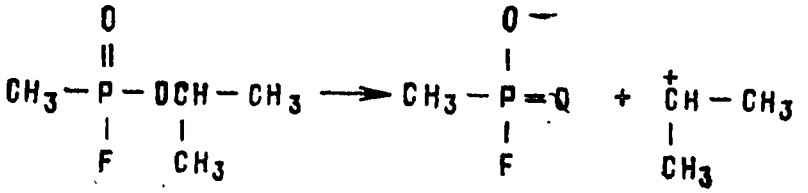
Термическая устойчивость

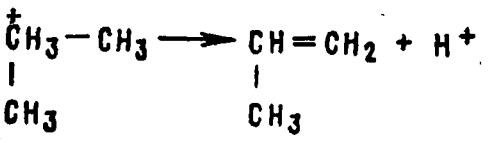
Вещество GB относительно устойчиво, хотя при длительном хранении, особенно в металлической таре, требует добавки стабилизаторов. В качестве таковых рекомендуются амины или органические растворители, например метиловый спирт или галогенированные углеводороды.

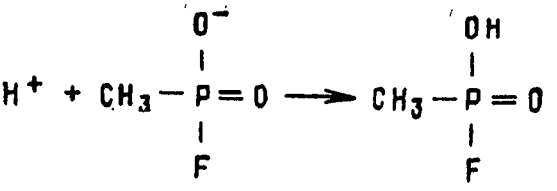
При нагревании до температуры выше 100° С начинается термическое разложение GB, а вблизи точки кипения он разлагается почти полностью. С повышением температуры скорость пиролиза возрастает. Продуктами разложения GB являются главным образом пропилен и монофторангидрид метилфосфоновой кислоты. В зависимости от условий пиролиза и чистоты исходного ОВ обнаруживаются более или менее значительные количества фтористого изопропила, твердого олигомера метилфосфонового ангидрида и продуктов более глубокого разложения.

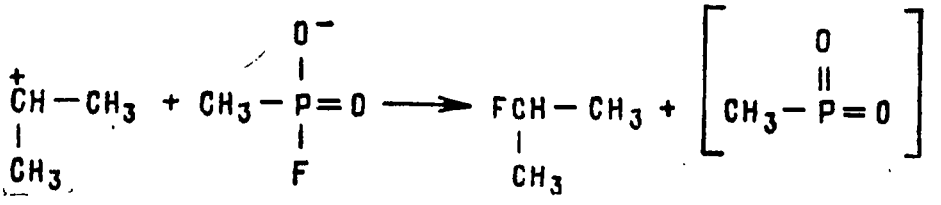
Очевидно, свободная электронная пара кислорода изопропоксигруппы, находящаяся в сопряжении с электронами фосфонильного кислорода, смещается в сторону последнего. В результате молекула GB распада-

ется на анион фторангидрида метилфосфоновой кислоты и катион изопропила. Последний, будучи крайне неустойчивым, стабилизируется либо выбросом протона, превращаясь в пропилен, либо присоединением фтора с образованием фтористого изопропила:









При температуре 300—400° С парообразный GB деструктируется преимущественно на пропилен и монофторангидрид метилфосфоновой кислоты. Если же пропускать пар над платинированной окисью алюминия, среди продуктов разложения GB можно идентифицировать углекислый газ, фтористый водород, фосфорную кислоту и воду.

Кратковременное воздействие высоких температур, возможное, например, при разрыве химических боеприпасов, вещество GB вполне выдерживает без заметной деструкции.

2.2.4. Способы получения

Способы получения фторангидрида изопропилового эфира метилфосфоновой кислоты различаются применяемым фосфорорганическим сырьем и базируются на дихлорангидриде, дифторангидриде метилфосфоновой кислоты и их смесях, а также на диизопропиловом эфире метилфосфоновой кислоты. Эти ключевые соединения получают в свою очередь различными методами из треххлористого фосфора.

Для синтеза дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты используют в качестве промежуточных веществ средние или кислые фосфиты. Средние алифатические фосфиты образуются при обработке треххлористого фосфора безводным спиртом в присутствии стехиометрического количества акцептора хлористого водорода (реакция 2.10) или спиртовым раствором алкоголята (реакция 2.11):

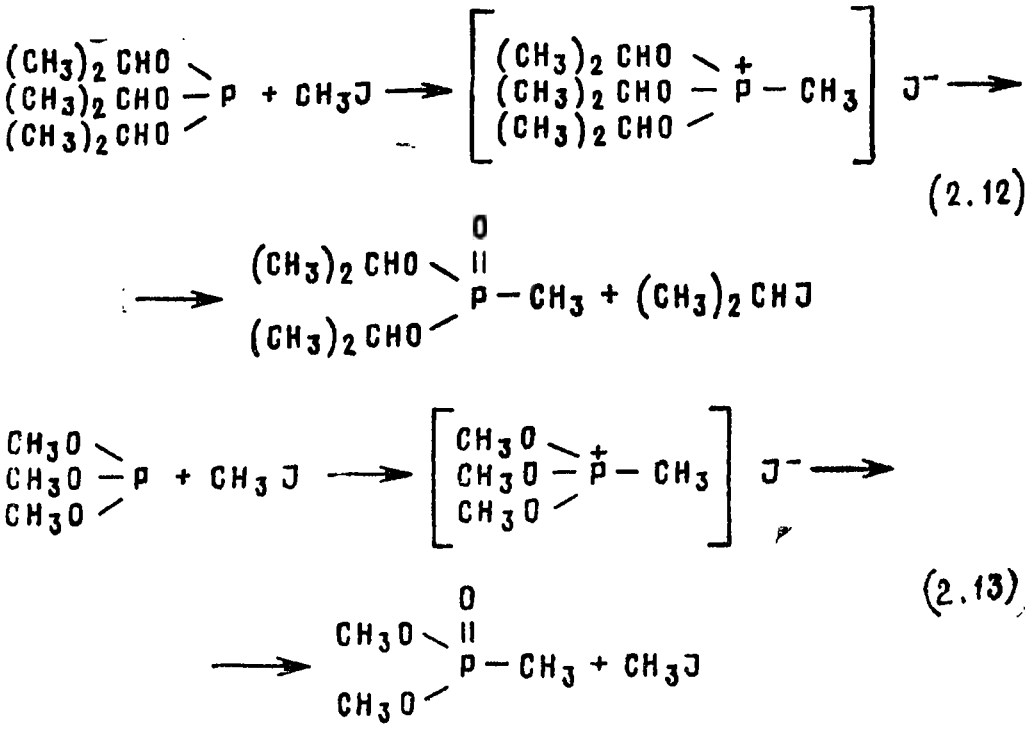
$$PCl_3 + 3CH_3OH + 3(C_2H_5)_3N \longrightarrow (CH_3O)_3P + 3(C_2H_5)_3N \cdot HCl \qquad (2.10)$$

$$PCl_3 + 3CH_3ONa \longrightarrow (CH_3O)_3P + 3NaCl \qquad (2.11)$$

Для получения кислого эфира фосфористой кислоты — демитилфосфита — достаточно перемешивания треххлористого фосфора с избытком безводного метанола при температуре от 0 до 20° С без акцепторов:

$$PCl_3 + 3CH_3OH \longrightarrow (CH_3O)_2POH + CH_3Cl + 2HCl$$

Триалкилфосфиты при нагревании с галоидными алкилами превращаются в средние эфиры алкилфосфоновых кислот по реакции А. Е. Арбузова. Для синтеза эфиров метилфосфоновой кислоты в качестве алкилирующего средства используют йодистый метил. Таким путем получают диизопропилметилфосфонат (реакция 2.12) или диметилметилфосфонат (реакция 2.13):

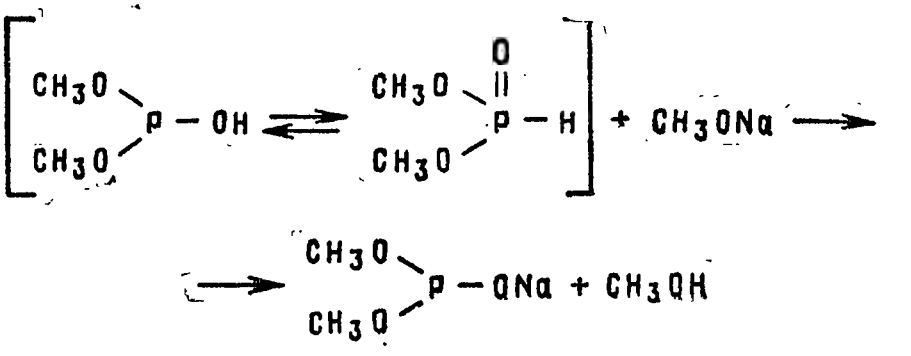


(2.12)

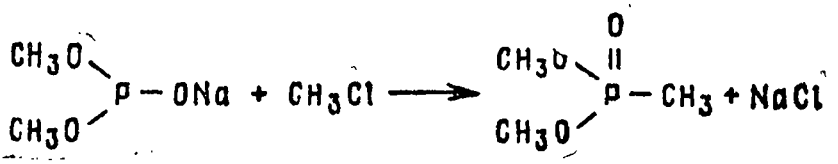
(2.13)

В последнем случае, учитывая одинаковую структуру алкилирующего средства, вводимого в реакцию и являющегося продуктом реакции, нет необходимости применять эквимольное количество йодистого метила: достаточно взять его 1—3%, чтобы весь триметилфосфит превратить в диметиловый эфир метилфосфоновой кислоты.

Кислые фосфиты превращают в алкилфосфонаты разными методами. В одном случае — по методу А. Михаэлиса — Т. Беккера — сначала в результате обработки диметилфосфита метанольным раствором метилата натрия получают натриевую соль диметилфосфита:

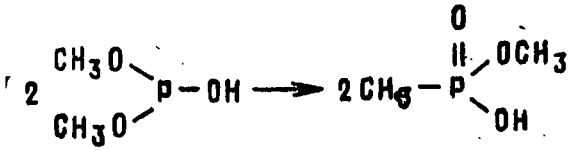


При взаимодействии этой соли с хлористым метилом в метаноле или бензоле при температуре около 30° С образуется диметиловый эфир метилфосфоновой кислоты с выходом 80—85%:

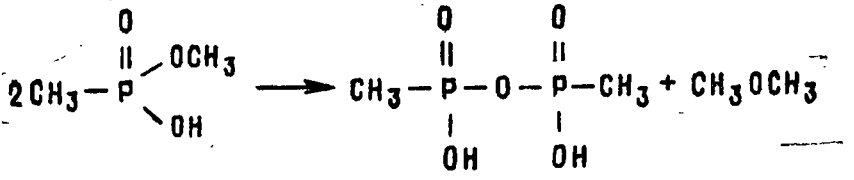


(2.14)

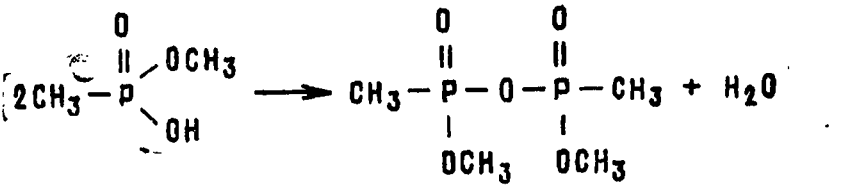
Другой вариант переработки диметилфосфита в фосфонат состоит в его термической изомеризации при температуре выше 100° С, преимущественно при 250° С. При этом образуется метиловый эфир метилфосфоновой кислоты (реакция 2.15), который при столь сильном нагревании частично превращается в диметилпирофосфоновую кислоту или ее эфир (реакции 2.16 и 2.17):



(2.15)



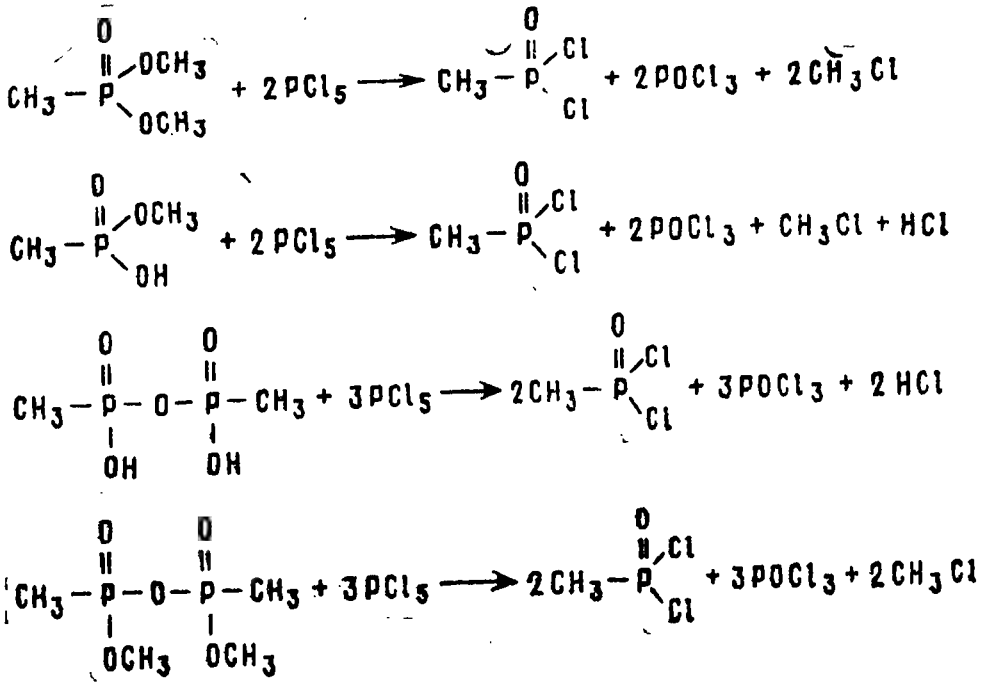
(2.16)



(2.17)

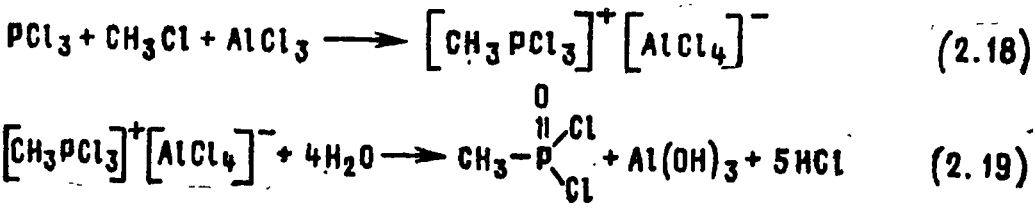
В зависимости от условий пиролиза получают смеси метилфосфонатов с пирофосфонатами, содержащие около 60% последних.

Соединения, полученные всеми тремя изложенными способами (реакции 2.13, 2.14—2.17), переводят в дихлорангидрид метилфосфоновой кислоты в результате обработки их пятихлористым фосфором при температуре 70—90° С:

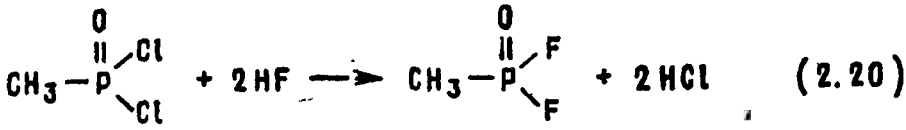


Выход дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты в среднем составляет около 70%.

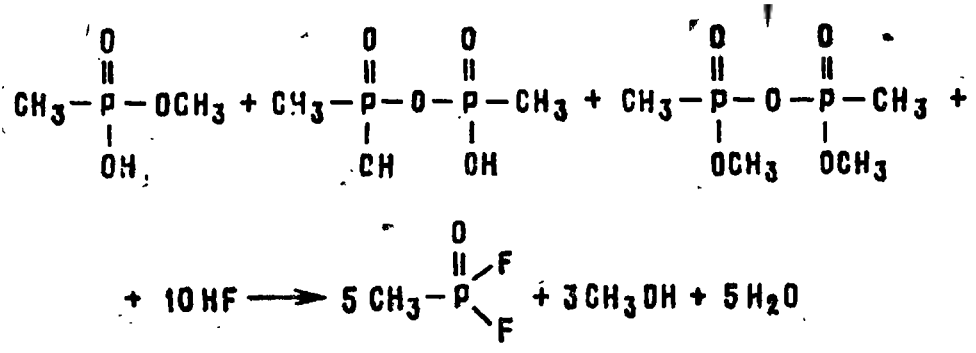
Известен путь синтеза дихлорангидрида из треххлористого фосфора, минуя стадию образования фосфонатов и пирофосфонатов. Для этого треххлористый фосфор смешивают с хлористым метилом и треххлористым алюминием в органическом растворителе. Образующееся комплексное соединение (реакция 2.18) разлагают при охлаждении подкисленной водой и выделяют целевой продукт (реакция 2.19):



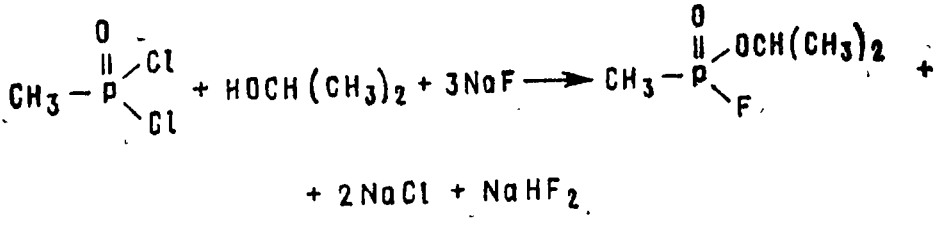
Дихлорангидрид метилфосфоновой кислоты под действием фтористого водорода может быть полностью или частично превращен в дифторангидрид этой кислоты:



Последний можно получать непосредственно из продуктов термической изомеризации диметилфосфита (реакции 2.15—2.17), если обработать образовавшуюся смесь безводным фтористым водородом при температуре 100—200° С и давлении от 0,3 до 2,5 Па:

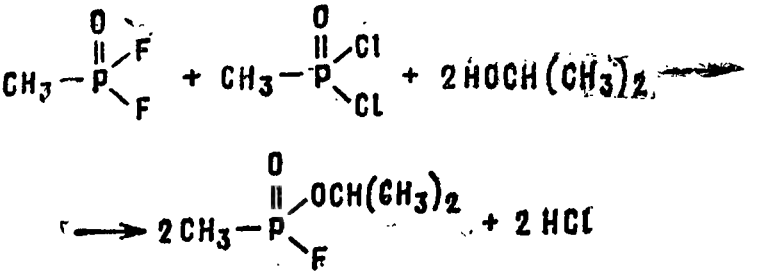


Для получения GB из дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты последний обрабатывают при температуре 60° С изопропиловым спиртом и избытком фтористого натрия:

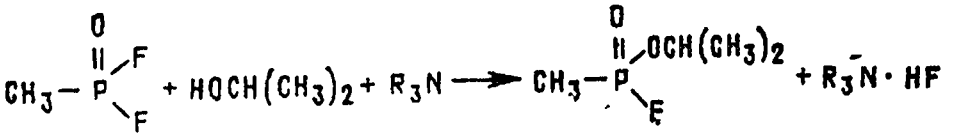


Процесс осуществляют в органическом растворителе. Выход продукта — около 85%.

Чтобы избежать работы с солями, разработан двухстадийный метод синтеза GB. Вначале дихлорангидрид метилфосфоновой кислоты с 50% конверсией обрабатывают безводным фтористым водородом (см. реакцию 2.20), при этом получают жидкую эквимольную смесь дифтор- и дихлорангидридов метилфосфоновой кислоты. На последнюю действуют изопропиловым спиртом и получают GB с выходом, не уступающим предыдущему методу:

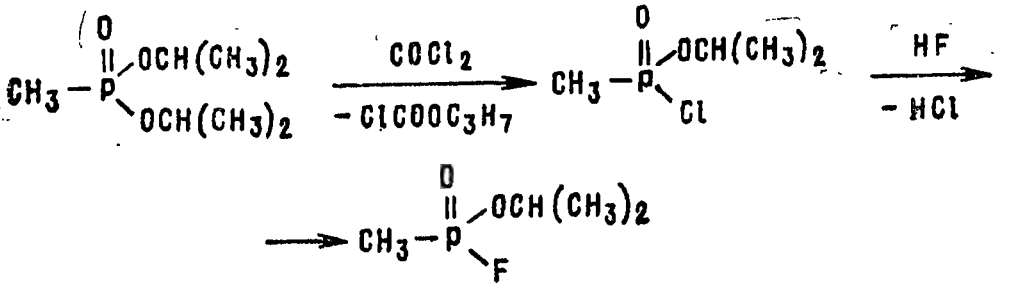


Для получения GB из дифторангидрида метилфосфоновой кислоты его смешивают с изопропанолом и акцептором фтористого водорода предпочтительно в инертном органическом растворителе:



После отделения соли фильтрат перегоняют в вакууме и получают высококачественный продукт с хорошим выходом.

В литературе описан метод получения GB действием фосгена на диизопропиловый эфир метилфосфоновой кислоты с последующим замещением атома хлора в изопропилхлорметилфосфонате на фтор с помощью фтористого водорода или фторидов металлов:



Выбор способа (в каждом конкретном случае) определяется наличием и доступностью фосфорорганического сырья и общим уровнем развития химии, технологии и материаловедения в той или иной стране.

2.2.5. Защита от GB

Из зарубежных источников известно, что вещество GB может применяться средствами артиллерии, авиации и

ракетами в кассетном снаряжении химических боевых частей. Исходя из свойств отравляющего вещества, основным принципом его применения является поражение живой силы до момента осознания ею необходимости использования средств защиты.

Отсюда при использовании химических боеприпасов с GB ствольной и реактивной артиллерией следует ожидать залповый огонь или кратковременные (15- и 30-секундные) массированные огневые налеты. При наличии сведений о слабой защищенности противника продолжительность огневых налетов может увеличиваться. В одном из зарубежных обзоров об использовании GB по цели площадью 50 га залпом восьми реактивных пусковых установок M91 (расход ОВ около 1800 кг) приводятся данные, что если при высокой степени обученности и защищенности живой силы количество смертельно и тяжело пораженных составляет всего 5%, то при слабой — 70%. Количество легко пораженных равно соответственно 20 и 30%.

Авиация, вероятнее всего, будет использовать химические авиационные бомбы взрывного типа в снаряжении GB. Наиболее целесообразным признается применение таких бомб по живой силе со слабой степенью защищенности.

Известно, что при применении истребителем-бомбардировщиком типа F-105 750-фн бомб с GB площадь поражения составляет около 3 км^2. Боевые возможности эскадрильи бомбардировщиков типа B-52Д при применении таких же бомб достигают 17 км^2.

Эффективным способом авиационного химического нападения следует считать применение малогабаритных бомб с помощью несбрасываемой кассетной установки типа CBU-15/A с вертикальными направляющими, снаряжаемой 40 кассетами, содержащими по 69 кг GB каждая. В случае бомбометания с предельно малых высот при ветре 3—4 м/с, перпендикулярном боевому курсу самолета, ширина площади заражения составляет ориентировочно 250 м.

Ракетами с кассетной химической боевой частью предусматривается поражение целей на больших площадях, размеры которых зависят от высоты вскрытия боевой части.

Надежной защитой от парообразного GB служит фильтрующий противогаз. С целью предотвращения

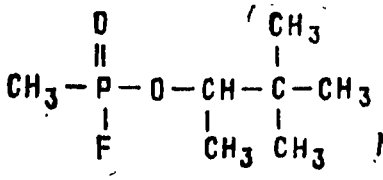
кожной резорбции ОВ и адсорбции его ворсистыми поверхностями тканей целесообразно использовать защитную одежду. Для разложения жидкого GB на кожных покровах и поверхностях мелких предметов существуют индивидуальные противохимические пакеты, которые необходимо использовать как можно быстрее: обработка участков тела через 2 мин после попадания на них ОВ обеспечивает безопасность в 80% случаев, через 5 мин— в 30% случаев, а через 10 мин она уже практически неэффективна.

При появлении первых признаков поражения GB необходимо самостоятельно или с посторонней помощью ввести подкожно или внутримышечно раствор лекарственного средства (атропин, афин, будаксим) из шприц-тюбика одноразового или многократного использования. Содержимое шприц-тюбика, введенное не позднее чем через 10 мин после поражения, способно нейтрализовать по крайней мере одну смертельную дозу отравляющего вещества. В случае необходимости пораженному следует сделать искусственное дыхание и направить его в лечебное учреждение для оказания врачебной помощи.

Лечение пораженных основано главным образом на реактивации холинэстеразы, хотя GB действует и на другие ферменты. В качестве реактиваторов применяют производные гидроксиламина типа «МИНА», «ДИНА», 2-ПАМ, никотингидроксамовой кислоты, которые в слабощелочной среде, свойственной организму, легко реагируют не только с самим GB, но и с фосфонилированной холинэстеразой, освобождая ее от остатка GB — изопропилового эфира метилфосфоновой кислоты. Реактивация также эффективна при своевременном ее проведении, потому что «постаревшая» фосфонилированная холинэстераза (после гидролиза ее по изопропоксигруппе) с трудом поддается возвращению в активное состояние.

Для дегазации GB пригодны водные и водно-спиртовые растворы щелочей или аммиака, а также растворы перекиси водорода и производных гидроксиламина в слабощелочной среде. Мягкие, но быстродействующие дегазаторы готовят растворением аминоспиртов и целлозольволятов в подходящих неводных смесях растворителей.

2.3. ВЕЩЕСТВО GD



Мол. масса 182,18

Химические названия: фтораигидрид пинаколилового эфира метилфосфоновой кислоты; пинаколиловый эфир метилфторфосфоновой кислоты; фторангидрид 1, 2, 2-триметилпропилового эфира метилфосфоновой кислоты; пинаколилметилфторфосфонат; О-(*втор*-неогексил)метилфторфосфонат; О-(3, 3-диметил-*втор*-бутил)-метилфторфосфонат.

Условные названия и шифры: зоман, GD (США), трилон (Германия).

Вещество GD впервые получено в конце 1944 г. Р. Куном в Германии. В Шпандау сразу же начал интенсивно осуществляться комплекс всесторонних исследований этого соединения, включающий разработку технологии его промышленного производства, средств и способов применения, токсикологические испытания. К моменту окончания второй мировой войны крупнотоннажное производство пинаколилметилфторфосфоната, получившего военный шифр «зоман», не было налажено, однако, по зарубежным данным, Германия имела около 20 т этого ОВ.

Первые публикации о зомане в открытой печати отиосятся к 1947 г. В США отравляющее вещество вызвало значительный интерес в связи с его высокой токсичностью, превосходящей токсичность зарина, и физико-химическими характеристиками, позволяющими применять его с помощью боеприпасов с неконтактиыми взрывателями.

Несмотря на то что в армии США и армиях других стран НАТО в настоящее время нет химических боеприпасов в снаряжении пинаколиловым эфиром метилфторфосфоновой кислоты, он рассматривается в качестве быстродействующего боевого ОВ смертельного действия, предназначенного для уничтожения живой силы противника путем заражения атмосферы паром и тонкодисперсным аэрозолем, а также для сковывания ее действий вследствие заражения местности и расположенных на ней объектов капельно-жидким веществом.

Предусмотрена кодировка боеприпасов с пинаколилметилфторфосфонатом тремя зелеными кольцами и маркировка надписью «GD GAS».

2.3.1. Токсические свойства

По характеру физиологического действия вещество GD аналогично GB, однако более токсично. Граница безопасных концентраций ОВ в воздухе находится ниже

$5 \cdot 10^{-7}$ мг/л, отравления слабой степени возникают уже при пребывании в зараженной атмосфере с концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ мг/л в течение 15 мин. Величина $C\tau$, при которой наступает миоз, сопровождающийся затруднением дыхания, слюнотечением и потливостью, составляет $5 \cdot 10^{-4}$ мг · мин/л. В тех случаях, когда экспозиция превышает 2 мин, эти признаки поражения могут сохраняться в течение нескольких суток.

Относительная токсичность GD при ингаляции $LC\tau_{50}$ 0,03 мг · мин/л. Значения $LC\tau_{50}$ при поступлении парообразного ОВ через кожу находятся в пределах 7,5—10 мг · мин/л. Кожно-резорбтивная токсодоза LD_{50} 1,4 мг/кг.

Кумулятивные свойства GD выражены сильнее, чем при отравлениях веществом GB.

2.3.2. Физические свойства

Пинаколилметилфторфосфонат в чистом виде представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с плотностью 1,0131 г/см^3. Технический продукт может иметь окраску от соломенно-желтой до коричневой и обладать камфарным запахом. Плотность пара по воздуху 6,33. GD ограниченно растворяется в воде: около 1% при температуре 0° С и не более 1,5% при температуре 20° С. Тем не менее вода опасно заражается и оказывается непригодной к употреблению. В органических растворителях вещество легко растворимо.

Пинаколиловый эфир метилфторфосфоновой кислоты не перегоняется при атмосферном давлении, вычисленная температура его кипения около 190° С. Давление насыщенного пара около 0,3 мм рт. ст. при температуре 20° С. Максимальная концентрация C_{max}^{20} 3 мг/л, что позволяет ожидать создания в атмосфере такой концентрации пара GD, которая способна вызвать смертельные поражения при пребывании в зараженной атмосфере в течение 1 мин.

Вещество GD способно к переохлаждению, при температуре минус 80° С оно превращается в твердую стекловидную массу. Низкая температура затвердевания позволяет применять GD в любое время года.

Пористые материалы впитывают GD больше, чем GB. Это обусловливает необходимость предварительной

десорбции ОВ с одежды и пористых поверхностей перед входом в герметичные убежища, транспортные средства и технику.

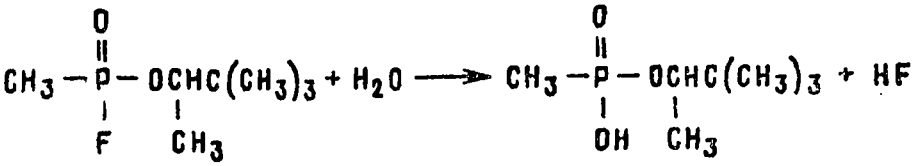
2.3.3. Химические свойства

Фторангидрид пинаколилового эфира метилфосфоновой кислоты по структуре аналогичен изопропилметилфторфосфонату, поэтому реакции, в которые вступает GB, свойственны и веществу GD. Различие между ними состоит лишь в том, что у GD более разветвленная и объемистая эфирная группа. Она и накладывает свой отпечаток в основном на скорость реакций.

Положительный индукционный эффект пинаколиловой группы выше соответствующего эффекта у изопропильной группы вещества GB. В одном направлении с ним действует и эффект сопряжения *p*-электронов эфирного кислорода с π-связью фосфора с фосфонильным кислородом. Это приводит к «выравниванию» связей между атомом фосфора и обоими кислородными атомами и, как следствие, — к некоторой компенсации дефицита электронной плотности на фосфоре и более слабой выраженности электрофильного характера данного реакционного центра у вещества GD по сравнению с веществом GB.

Пинаколиловая группа создает, кроме того, пространственные затруднения для подхода нуклеофильных реагентов к атому фосфора. Таким образом, в целом вещество GD взаимодействует с нуклеофильными реагентами заметно медленнее, чем GB, но более склонно по сравнению с ним к реакциям с электрофильными реагентами.

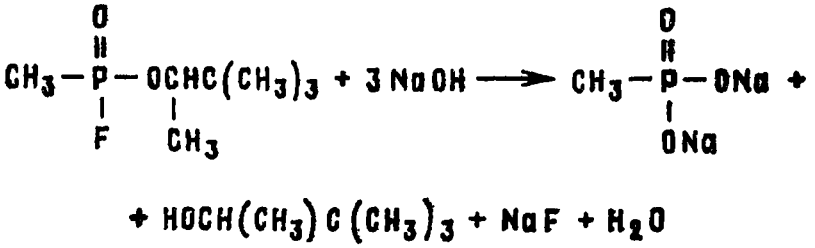
Гидролиз GD происходит по одинаковой с GB схеме с образованием нетоксичного пинаколилового эфира метилфосфоновой кислоты или соответствующих солей этой кислоты:



Скорость реакции зависит от концентрации водородных ионов. В водных растворах пинаколилметилфтор-

фосфонат наиболее стабилен в слабокислой среде со значениями pH=4—6. В этих условиях при температуре 30° С он успевает прогидролизоваться наполовину более чем за 10 сут. Для полного разложения GD в воде при температуре 18° С и концентрации около 100 мг/л требуется 2,5 мес.

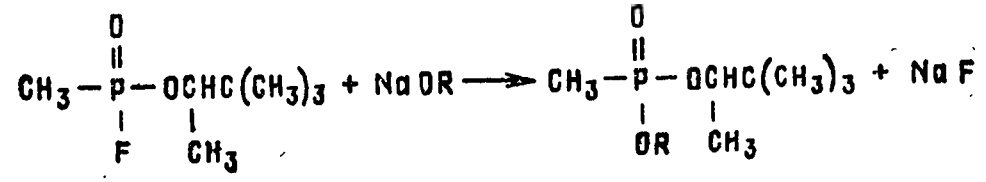
Влияние pH водных растворов GD на скорость его гидролиза при одинаковой концентрации можно проиллюстрировать следующими примерами. В нейтральной среде (pH=7) GD гидролизуется на 50% за 82,5 ч при температуре 20° С и за 41 ч при 30° С. При pH=2 и температуре 30° С это время снижается до 6,5 ч. Особенно сильно возрастает скорость разложения ОВ в щелочной среде: если при температуре 20° С и pH=7,6 гидролиз GD наполовину продолжается около 1 сут, то при pH=10 — всего 12 мин. Поэтому для дегазации GD можно рекомендовать щелочные растворы с достаточно высокой концентрацией гидроксильных ионов (pH не ниже 10). Концентрированные водные растворы щелочей и аммиака отщепляют не только атом фтора, но и эфирную группу:



$$CH_3-P(=O)(F)-OCHC(CH_3)_3 + 3\,NaOH \longrightarrow CH_3-P(=O)(ONa)-ONa + HOCH(CH_3)C(CH_3)_3 + NaF + H_2O$$

Взаимодействие GD с аммиаком и аминами, с гипохлоритами, с оксимами и гидроксамовыми кислотами в водных растворах также происходит медленнее, чем GB. Это, как и невысокую растворимость ОВ в воде, необходимо принимать во внимание при выборе дегазирующих веществ, особенно при низких температурах.

В спиртовых растворах щелочей, а еще лучше алкоголятов и фенолятов щелочных металлов GD легко превращается в нетоксичные средние эфиры метилфосфоновой кислоты, например:



$$CH_3-P(=O)(F)-OCHC(CH_3)_3 + NaOR \longrightarrow CH_3-P(=O)(OR)-OCHC(CH_3)_3 + NaF$$

Эти реакции можно использовать для уничтожения GD на кожных покровах и поверхностях мелких предметов.

Пинаколилметилфторфосфонат хорошо хранится, хотя при длительном содержании в металлических емкостях требует внесения стабилизирующих добавок. Термическая устойчивость его сравнима с GB: заметный пиролиз наступает при нагревании выше температуры 150° С. Продуктами пиролиза являются монофторангидрид метилфосфоновой кислоты, олигомерный метилфосфоновый ангидрид и непредельные углеводороды. Кратковременное термическое воздействие при взрыве боеприпасов соединение переносит без существенного разложения.

2.3.4. Способы получения

Для получения вещества GD принципиально пригодны те же методы, что и для вещества GB, т. е. в качестве фосфорорганического сырья могут быть использованы дифторангидрид, дихлорангидрид и средние эфиры метилфосфоновой кислоты. Иное дело — экономическая целесообразность и удобство работы с теми или иными веществами, доступность и стоимость применяемого спирта.

Пинаколиновый спирт получают несколькими способами. Один из самых старых, известный с конца XIX в., основан на восстановлении пинаколина амальгамой натрия:

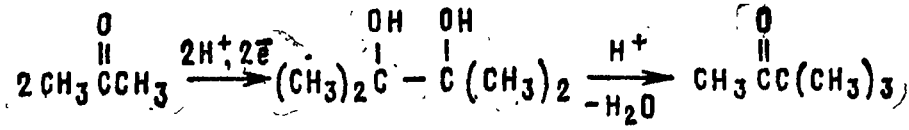
$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}C(CH_3)_3 + 2Na(Hg)_n + 2H_2O \longrightarrow CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{C}HC(CH_3)_3 + 2NaOH + nHg$$

Более современным является способ каталитического гидрирования пинаколина:

$$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}C(CH_3)_3 + H_2 \rightleftharpoons CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{C}HC(CH_3)_3$$

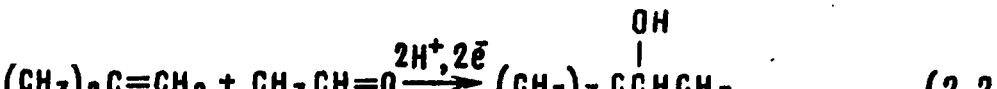
Пинаколин получают в свою очередь из доступного ацетона, который электрохимическим методом гидроди-

меризуют в пинакон с последующей перегруппировкой последнего в кислой среде:



Известны синтезы пинаколинового спирта по реакции В. Гриньяра из *трет*-бутилмагнийгалогенидов и уксусного альдегида (реакция 2.21), а также перекрестной электрохимической гидродимеризацией изобутилена и уксусного альдегида (реакция 2.22):

(2.21)



(2.22)

Во всех случаях пинаколиновый спирт нельзя отнести к простым в производстве и доступным соединениям, поэтому из экономических соображений синтезы вещества GD из дипинаколилметилфосфоната вряд ли окажутся целесообразными.

2.3.5. Защита от GD

Применение GD можно ожидать теми же боевыми средствами, которые разработаны для вещества GB. Если учесть более низкую летучесть пинаколилового эфира метилфторфосфоновой кислоты по сравнению с изопропиловым эфиром, нельзя исключать возможность появления артиллерийских боеприпасов в снаряжении GD с неконтактными взрывателями, с помощью которых их подрыв происходит на высоте 10—20 м от поверхности земли. Вполне вероятно применение GD и из выливных авиационных приборов, тем более что вязкость отравляющего вещества при необходимости может быть повышена растворением в нем специальных загустителей.

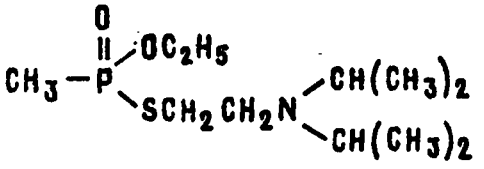
Все рекомендации по защите от GB в равной степени приемлемы и для защиты от вещества GD. Следует лишь иметь в виду, что отравления веществом GD труднее поддаются лечению вследствие более быстрого «ста-

рения» фосфонилированной ацетилхолинэстеразы, затрудняющего ее реактивацию. Исправный противогаз с тщательно подогнанной лицевой частью и защитная одежда надежно предохраняют органы дыхания, глаза и кожу от воздействия пара, аэрозоля и капель GD.

Обезвреживание GD на коже или одежде заключается в своевременном удалении видимых капель тампонами и обработкой зараженного места жидкостью из индивидуального противохимического пакета или водно-спиртовым раствором аммиака. Эти мероприятия должны быть выполнены в сжатые сроки после контакта с ОВ, до того как оно всосется в кровь.

Для дегазации вооружения и военной техники и поверхностей различных предметов (объектов) применяют аммиачно-щелочные растворы. Предпочтительно добавление в них органических растворителей, особенно таких, которые сами способны легко реагировать с GD с образованием нетоксичных соединений (например, моноэтаноламина). Местность и объекты, устойчивые к коррозии, можно дегазировать суспензиями гипохлоритов кальция (ГК), а также растворами щелочей.

2.4. ВЕЩЕСТВО VX

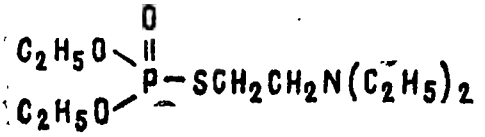


Мол. масса 267, 37.

Химические названия: О-этиловый S-2-(N, N-диизопропиламино)этиловый эфир метилфосфоновой кислоты; О-этил-S-2-(N, N-диизопропиламино)этилметилтиолфосфонат.

Условные названия и шифры: VX (США); вещество группы А (Франция); вещество группы F (Швеция).

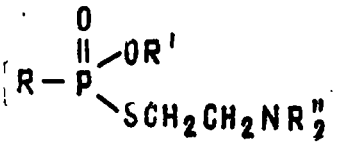
С начала 50-х годов в Великобритании в поисках эффективных инсектицидов антихолинэстеразного действия изучался ряд О, S-эфиров фосфорной кислоты, содержащих в своем составе диалкиламиноэтилтиогруппу. В 1955 г. под названием «амитон» был описан О, О-диэтил-S-2-(N, N-диэтиламино)этилтиолфосфат:



оказавшийся по токсичности сравнимым с зарином. Из-за структурного подобия ацетилхолину соединения этого ряда были названы фосфорилтиохолинами.

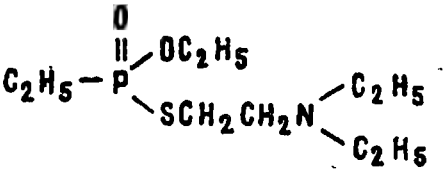
Высокая токсичность полученных фосфатов для теплокровных животных определила направление изысканий во всех развитых капиталистических странах. Приблизительно в одно время (1955—1960 гг.) появились публикации о подобных соединениях в Великобритании, ФРГ, Швеции. Параллельно начали работать военные исследователи в США и Канаде. К 1958 г. было установлено, что некоторые фосфорилтиохолины — производные алкилфосфоновых кислот более токсичны, чем их фосфорнокислые аналоги.

Новый класс соединений получил в США, Великобритании, Канаде и Нидерландах шифр V-газов в отличие от G-газов, объединявших фторангидриды алкиловых эфиров метилфосфоновой кислоты. К V-газам были отнесены фосфаты и главным образом фосфонаты общей формулы:

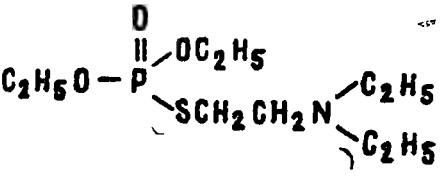


где R — алкил или алкоксигруппа, R′ и R″ — алкил.

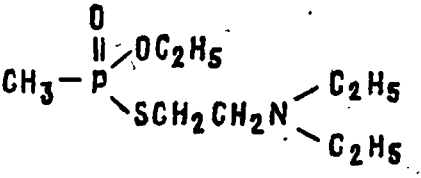
Конкретные соединения в зависимости от значений R, R′ и R″ зашифрованы как агенты VE, VG, VM, VS, VX:



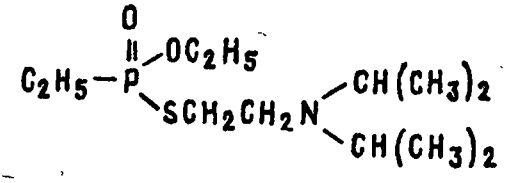
VE



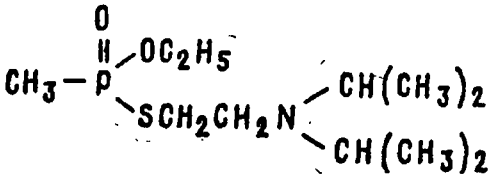
VG



VM



VS



VX

Вещество VX по совокупности токсических и физико-химических свойств было признано наиболее эффективным и принято на вооружение армии США. По зарубежным данным, промышленное производство VX организовано с апреля 1961 г. в г. Ньюпорте (штат Индиана).

Вещество XV — одно из основных отравляющих веществ смертельного действия, предназначенное для уничтожения живой силы противника. Считается, что в виде тонкодисперсного аэрозоля VX эффективно действует через органы дыхания. В виде грубодисперсного аэрозоля и капель VX действует через кожные покровы и одежду. В связи с этим VX в США рассматривается как отравляющее вещество, способное нанести поражение живой силе, защищенной противогазами. Вещество VX на длительное время заражает местность, вооружение, военную технику и открытые источники воды.

Веществом VX снаряжают табельные боеприпасы группы А. На вооружении армии США состоят 155-мм и 203,2-мм химические снаряды с неконтактными взрывателями, предназначенные для применения ствольной артиллерией, а также 155-мм химические снаряды для реактивных пусковых установок. Для заражения местности каплями и грубодисперсным аэрозолем предназначены химические фугасы, обеспечивающие разброс ОВ в радиусе около 10 м. На вооружении ВВС США состоят выливные авиационные приборы в снаряжении VX.

Боеприпасы кодируются тремя зелеными кольцами и маркируются надписью «VX GAS».

2.4.1. Токсические свойства

Подобно другим ФОВ, вещество VX действует главным образом на фермент ацетилхолинэстеразу, поэтому вызываемые им признаки поражения не отличаются от признаков поражения веществами GB и GD, хотя и развиваются несколько медленнее. Время начала симптоматики зависит прежде всего от количества ОВ, попавшего в организм.

При вдыхании аэрозоля VX признаки поражения начинают проявляться относительно быстро. Относительная ингаляционная токсичность VX $LC\tau_{50}$ 0,01 мг · мин/л, при этом период скрытого действия составляет 5—10 мин. Он не превышает 10 мин даже при концентра-

циях, соответствующих значению $ICт_{50}$ 0,005 мг · мин/л. Миоз наступает при концентрации 0,0001 мг/л через 1 мин.

Таким образом, VX следует отнести к быстродействующим ОВ.

По сравнению с другими ФОВ для VX характерна более высокая кожно-резорбтивная токсичность и быстрое всасывание через кожные покровы. Считают, что средняя смертельная токсодоза VX при резорбции LD_{50} 0,1 мг/кг. Однако величина LD в определенных пределах изменяется в зависимости от величины зараженной поверхности, времени экспозиции и даже от участков тела, на которые попало жидкое ОВ, и их состояния. Наиболее чувствительны к действию VX кожа лица и шеи. Симптоматика начинает проявляться через 1—24 ч, однако, если ОВ попадет в глаза, на губы или на поврежденную кожу, действие его проявляется очень быстро. При резорбции VX первым признаком поражения может быть не миоз, а мелкие подергивания кожи в местах контакта ее с ОВ.

Вещество VX опасно и при попадании на одежду. По американским данным, 95 мг жидкого VX, попавшего на летнее армейское обмундирование, достаточно, чтобы через 8 ч его ношения организм получил через кожу значение LD_{50}. Первые признаки отравления жидким ОВ через одежду наступают спустя 3—24 ч после ее заражения.

Токсическое действие VX через кожу может быть усилено веществами, которые сами по себе практически нетоксичны, но обладают свойством быстрого всасывания в кровяное русло. В 60-е гг. в США и Канаде было исследовано свыше 200 подобных веществ, из которых диметилсульфоксид и N,N-диметиламид пальмитиновой кислоты оказались очень эффективными. Опыты на кроликах в Эджвудском арсенале США показали, что гибель животного после контакта с одной каплей смеси VX с диметилсульфоксидом наступает вдвое быстрее, чем от такой же капли одного VX.

Опасно воздействие на незащищенную кожу VX в состоянии пара и тонкодисперсного аэрозоля. В этом случае значение $LCт_{50}$ составляет приблизительно 1 мг · мин/л. Смертельная доза VX при попадании в желудочно-кишечный тракт LD_{50} 0,07 мг/кг.

Подобно другим ФОВ, вещество VX обладает кумулятивными свойствами.

2.4.2. Физические свойства

Химически чистое вещество VX представляет собой бесцветную жидкость, напоминающую по своей подвижности глицерин. Технические продукты имеют окраску от желтой до темно-коричневой и по консистенции походят на моторные масла. Плотность VX 1,0083 г/см^3 при температуре 25° С, плотность пара по воздуху 9,2. Вещество гигроскопично, ограниченно растворимо в воде (около 5% при температуре 20° С), но смешивается с органическими растворителями. Растворимость его в жирах выше, чем веществ GB и GD.

Вещество VX — высококипящее соединение, не перегоняющееся при атмосферном давлении. Расчетная точка кипения 298° С. Давление насыщенного пара при температуре 25° С 0,0007 мм рт. ст., благодаря чему при этой температуре создается максимальная концентрация пара 0,0105 мг/л. В связи с такой низкой летучестью наиболее вероятно применение VX в виде капель и аэрозоля, так как создать опасную концентрацию пара практически невозможно или возможно только в районах с очень жарким климатом. Низкая температура замерзания VX ($t_{пл}$ минус 39° С) позволяет применять его в холодное время года.

Вещество VX легко проникает в пористые материалы, в ткани, растения, что затрудняет его дегазацию. В последующем возможна его обратная диффузия из пор и опасное вторичное заражение поверхностей.

2.4.3. Химические свойства

Соединение химически очень устойчиво, хотя имеет несколько реакционных центров. Электрофильный атом фосфора позволяет VX взаимодействовать с нуклеофильными реагентами. Однако в силу значительно меньшей электроотрицательности аминоэтилтиольной группы $SCH_2CH_2NR_2$ по сравнению с атомом фтора в молекулах G-газов дефицит электронов у атома фосфора в V-газах меньше и его частичный положительный заряд значительно слабее, чем у веществ GB и GD. Кроме того, атаке нуклеофильных реагентов на фосфор мешает объемный атом серы, непосредственно связанный с атомом фосфора. В связи с этим все нуклеофильные реакции у VX происходят намного медленнее, чем у GB и

даже у GD. Они имеют место преимущественно в неводных средах.

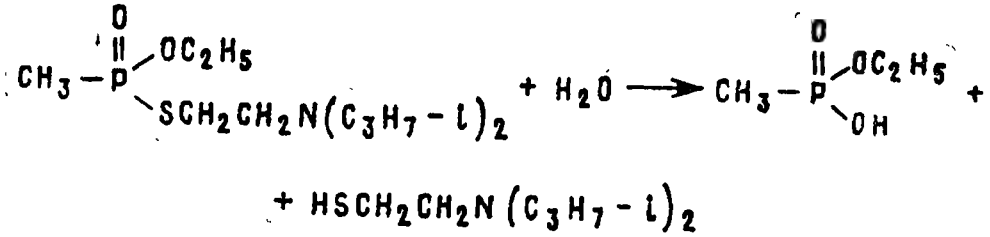
Из-за наличия координационно ненасыщенных атомов серы и азота, имеющих свободные пары электронов, VX ведет себя скорее как нуклеофильный реагент, поэтому в водных растворах предпочтительно взаимодействует с электрофильными веществами. Чем больше основность V-газа, которая обусловливается главным образом структурой заместителей при азоте, тем соединение устойчивее против нуклеофильных веществ. Вещество VX, в частности, относится к наиболее химически стабильным в ряду различных V-газов. Оно настолько медленно реагирует с нуклеофильными молекулами, что эти реакции не имеют практического значения для целей дегазации.

Наименее прочной в молекуле VX является связь фосфор — сера. Она еще более ослабевает после присоединения электрофильного иона к атому серы, поэтому реакции VX происходят в основном с разрывом этой связи.

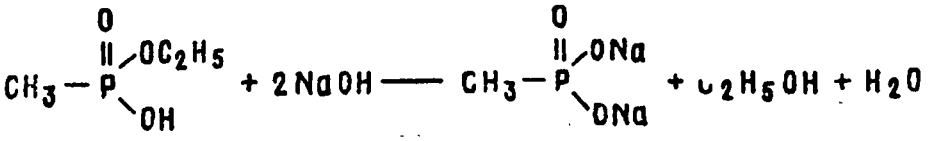
Нуклеофильные реакции

Вещество VX очень устойчиво к действию воды. При комнатной температуре начало гидролиза удается установить лишь спустя несколько часов после помещения ОВ в воду. Время разложения водой на 50% в нейтральной среде при температуре 25° С составляет 350 сут и даже при pH = 10 оно не менее 10 ч. Полное разложение ОВ достигается только при кипячении его с достаточно концентрированными растворами щелочей (pH > 12). Время гидролиза наполовину при 25° С и pH = 13 составляет 16 мин, а при pH = 14 — 1,3 мин.

В нейтральной и слабощелочной среде гидролиз происходит главным образом с разрывом связи фосфор — сера:

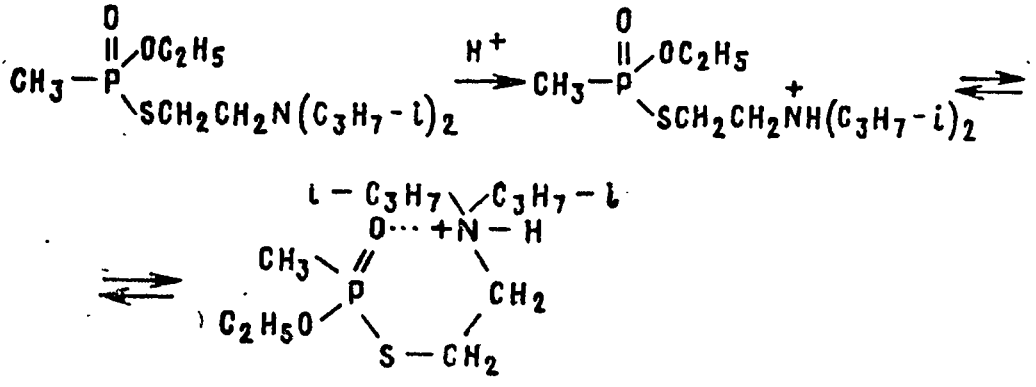


При pH>10 возможен отрыв и эфирной группы:



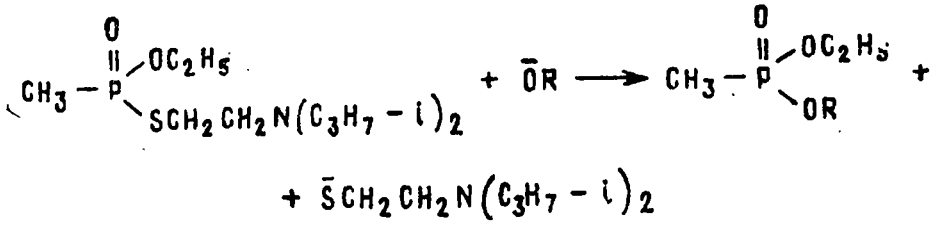
Продукты гидролиза нетоксичны.

В кислой среде наблюдается некоторое ускорение гидролиза по сравнению с нейтральной средой: при pH=2—3 вещество разлагается на 50% за 100 сут. Причиной этого явления считают образование водорастворимого четвертичного аммониевого производного VX. Положительно заряженный атом азота оттягивает на себя электроны с фосфонильного кислорода, что ведет к увеличению частичного положительного заряда на фосфоре:



Применяемые для разложения G-газов феноляты щелочных металлов, ионы гипохлоритов, оксимы, гидроксамовые кислоты и другие нуклеофильные вещества реагируют с VX в водной среде настолько медленно, что эти реакции не имеют практического значения.

В неводной среде в подходящих органических растворителях VX сравнительно легко вступает в реакции с алкоксианионами щелочных алкоголятов алифатических спиртов, особенно если они замещены амино- или алкоксигруппами. Происходит обмен аминоалкилтиогруппы VX на эфирную группу с образованием нетоксичных средних эфиров метилфосфоновой кислоты:

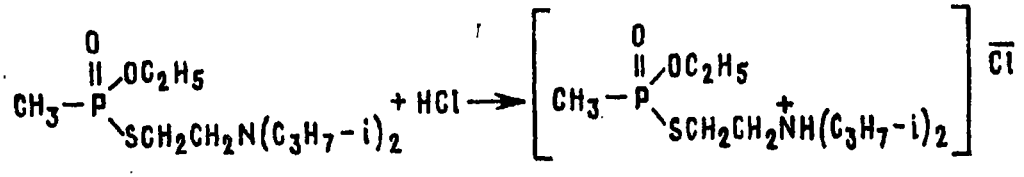


Так, 0,5 М раствор аминоэтилата лития $H_2NCH_2CH_2OLi$ в смеси 75% моноэтаноламина с 25% гексан-1, 6-диола практически нацело разлагает VX в течение 15 мин. Эту реакцию можно использовать для подбора рецептур, дегазирующих VX на кожных покровах, одежде. В качестве эффективных компонентов подобных рецептур могут участвовать алкоголяты алифатических спиртов в сочетании с диаминами и особенно растворы алкоголятов целлозольвов в целлозольвах.

Электрофильные реакции

Свойства VX как нуклеофильного реагента обусловлены наличием свободных пар электронов на атомах азота и серы, благодаря которым ОВ обладает основностью по отношению к иону водорода и нуклеофильностью по отношению к другим соединениям. Конечно, основность и нуклеофильность у атомов азота и серы различны, поэтому в одних реакциях VX выступает как типичное основание, а в других — как нуклеофильный реагент.

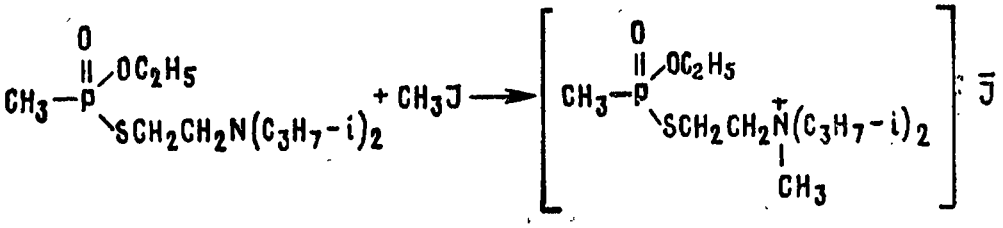
С кислотами VX реагирует как основание и очень легко образует твердые аммониевые соли, растворимые в воде, спирте и многих полярных органических растворителях:



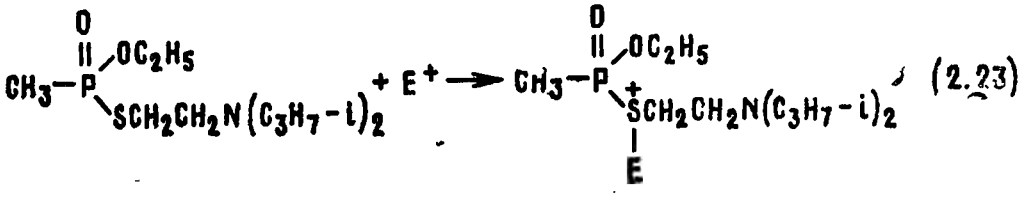
Продукты реакции по токсичности такие же, как и исходное ОВ, но они несколько быстрее гидролизуются, а главное — намного хуже проникают через кожу в кровяное русло. Этим можно воспользоваться для уда-

ления VX с рук или поверхностей некоторых мелких предметов: достаточно обработать их раствором относительно сильной, но не слишком агрессивной к данной поверхности кислоты (например, щавелевой или лимонной) и смыть образовавшуюся твердую ядовитую соль водой или подходящим растворителем. Ряд солей (например, соль VX с висмутйодистоводородной кислотой $HBiJ_4$) имеют характерную окраску, что используется в индикации отравляющих веществ группы V-газов.

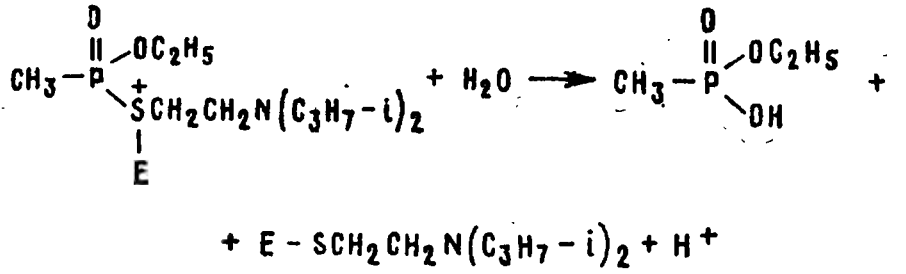
Некоторые галоидные алкилы также взаимодействуют с VX с образованием твердых галоидалкилатов — четвертичных аммониевых солей, по токсичности превосходящих VX, но смываемых водой или спиртом, например:



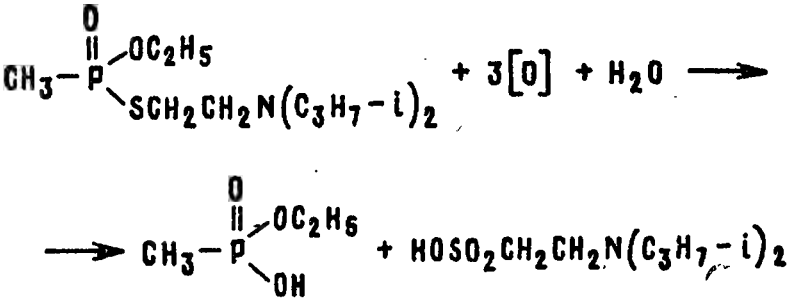
Реакции VX с электрофильными реагентами происходят по схеме электрофильного присоединения к атому серы с образованием сульфониевых производных:



В продуктах присоединения связь P—S ослабляется из-за смещения электронов, образующих ее, к положительно заряженному атому серы. Это влечет за собой увеличение дефицита электронной плотности на атоме фосфора и возрастание на нем частичного положительного заряда. В итоге продукт реакции (2.23) легко подвергается нуклеофильной атаке, например, молекулой воды:

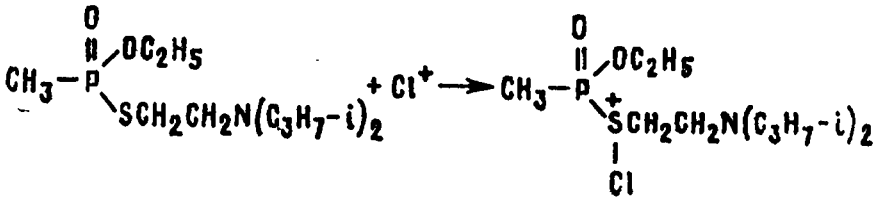


Электрофильные реакции в водных растворах лучше всего происходят при pH=5—9. В частности, окислители взаимодействуют с VX с разрывом связи P—S и образованием нетоксичных производных метилфосфоновой и этансульфоновой кислот по общей схеме:



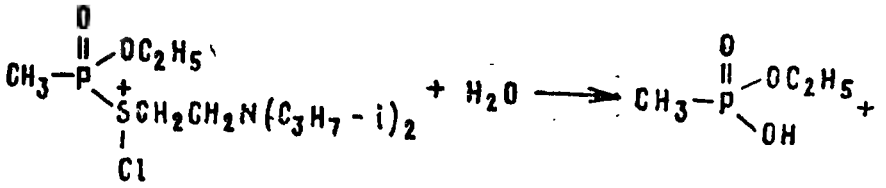
По приведенной схеме реагируют любые окислители: хлор в водном растворе, хлорамины, гипохлориты, перекись водорода и т. д. От природы окислителя зависит главным образом скорость реакции. На глубину же окисления влияют среда, температура и продолжительность реакции, соотношение компонентов.

Реакция VX с гипохлоритами щелочных и щелочноземельных металлов в отличие от реакции G-газов сильно зависит от концентрации водородных ионов и содержания катионов хлора Cl^+ и в значительно меньшей степени от содержания ионов гипохлорита ClO^-. В водных растворах гипохлоритов, имеющих слабокислую или нейтральную среду, VX взаимодействует сначала с катионом хлора:



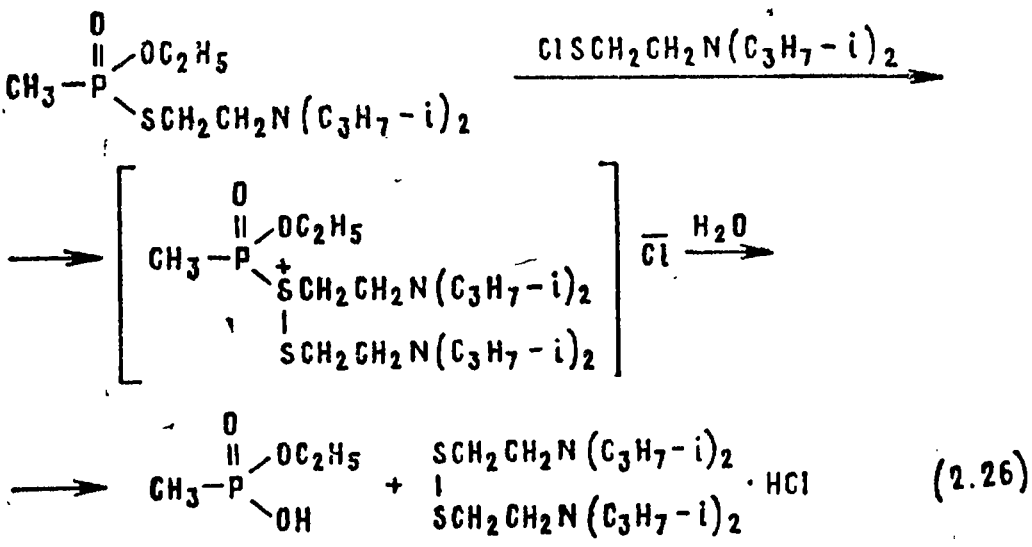
(2.24)

Промежуточное соединение быстро гидролизуется с образованием этилового эфира метилфосфоновой кислоты и диизопропиламиноэтансульфенхлорида:

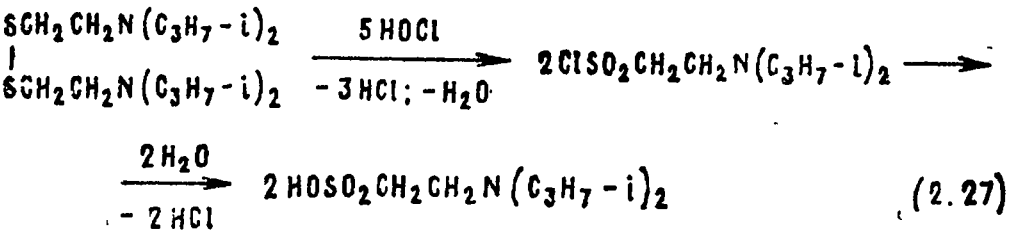


$$+ ClSCH_2CH_2N(C_3H_7\text{-}i)_2 + H^+ \qquad (2.25)$$

Последний также гидролитически неустойчив, но при достаточно высокой концентрации протонов в реакционной среде успевает прореагировать с другой молекулой VX, образуя сложное и нестабильное сульфониевое производное, гидролиз которого приводит к этилметилфосфонату и дисульфиду:

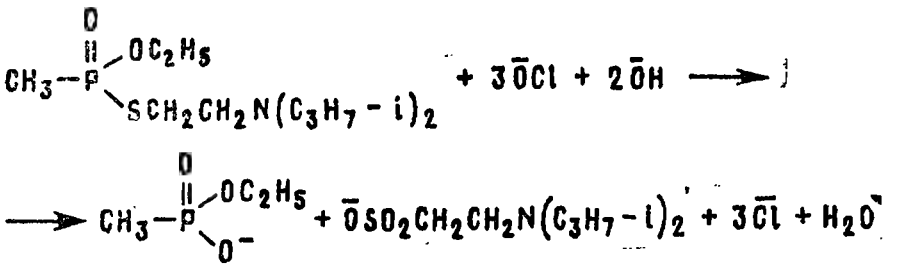


Дисульфид в условиях реакции окисляется до сульфохлорида, который сразу гидролизуется:

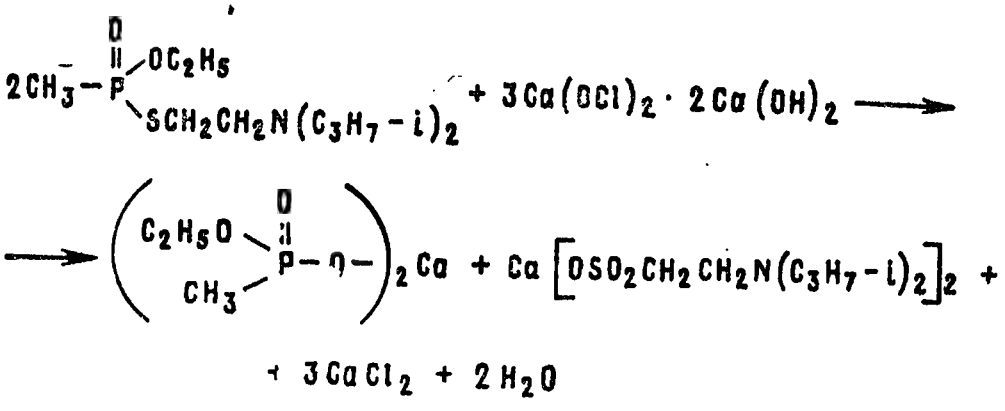


Реакции (2.24—2.27) требуют повышенного расхода гипохлорита, но в слабокислой среде имеют достаточно высокую скорость и могут применяться для дегазации VX.

В щелочной среде катионы хлора отсутствуют и реакция при комнатной температуре происходит медленнее:



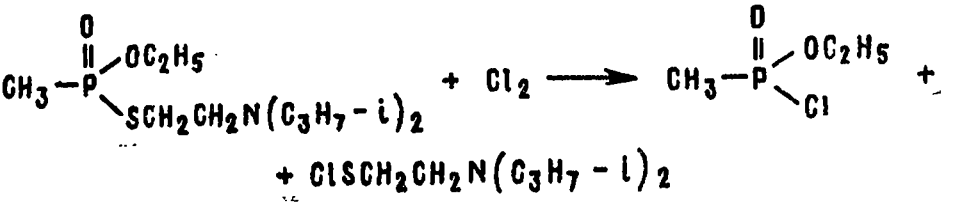
Применительно к ДТС ГК уравнение принимает вид:



Хлорамины и другие вещества хлорирующего и окислительного действия в зависимости от их силы и условий реакции по-разному реагируют с VX. Водорастворимые монохлорамины в нормальных условиях непригодны для разложения VX из-за их недостаточной активности как окислителей. Они реагируют с VX только в кислых водных растворах, при достаточно высокой концентрации водородных ионов.

Хлорамины, нерастворимые в воде (дихлорамины, гексахлормеламин), хлористый сульфурил, хлор и другие хлорирующие средства в подходящих органических растворителях количественно разлагают VX на хлор-

ангидрид этилового эфира метилфосфоновой кислоты и 2-диизопропиламиноэтансульфенхлорид:



Продукты реакции нетоксичны и легко гидролизуются.

Термическая устойчивость

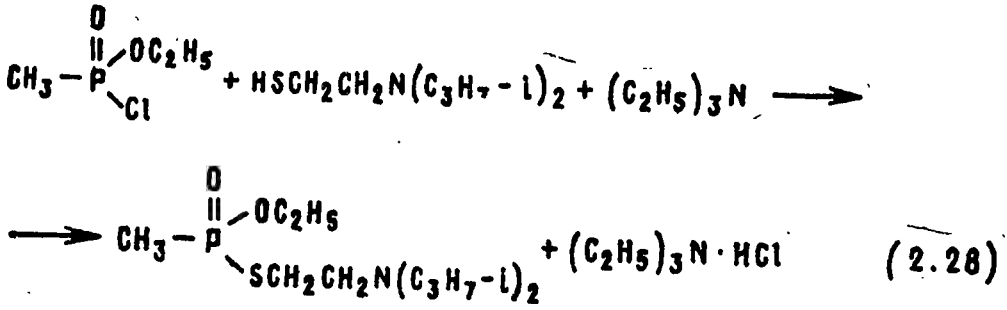
Вещество VX термически нестабильно, хотя устойчиво к детонации и кратковременному тепловому воздействию при разрыве химических боеприпасов. При нагревании разложение начинается примерно при температуре 150° С (время пиролиза наполовину около 1,5 сут), а при температуре около 200° С оно становится значительным. Время пиролиза наполовину составляет при температуре 200° С 1,6 ч, при 250° С — 4 мин, а при 295° С — всего 36 с, поэтому при атмосферном давлении ОВ не перегоняется. При необходимости его очищают перегонкой в глубоком вакууме, например при температуре 80° С и остаточном давлении 0,1 мм рт. ст.

Соединение не требует особых условий хранения, кроме герметизации емкостей.

2.4.4. Способы получения

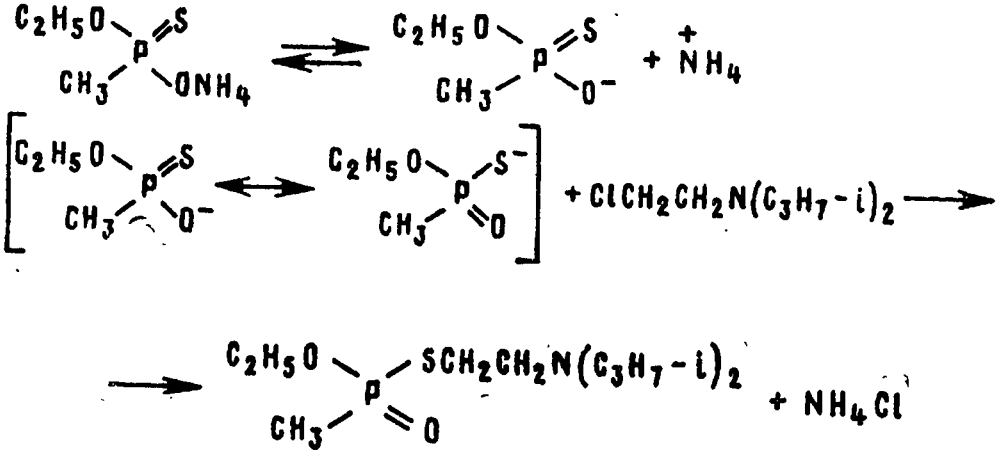
Вещество VX является сложным органическим соединением с несколькими функциональными группами, поэтому для его получения могут быть предложены многочисленные пути, различающиеся как исходным сырьем, так и условиями осуществления реакций.

Первые описанные в литературе синтезы фосфорилтиохолинов состояли в фосфорилировании диалкиламиноэтилмеркаптанов хлорангидридами эфиров метилфосфоновой кислоты в присутствии акцепторов хлористого водорода:

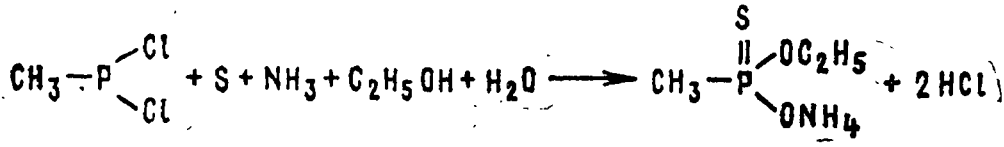


Выход продукта составляет 80—90%. Необходимый этилхлорметилфосфонат получают из эквимольных количеств дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты, этанола и триэтиламина. Вместо аминомеркаптана и триэтиламина в реакции 2.28 можно использовать раствор диизопропиламиноэтилмеркаптида натрия.

Известны способы синтеза VX алкилированием солей этилового эфира метилтионфосфоновой кислоты хлористым диизопропиламиноэтилом при температуре 80° С, сопровождающимся тион-тиольной изомеризацией:



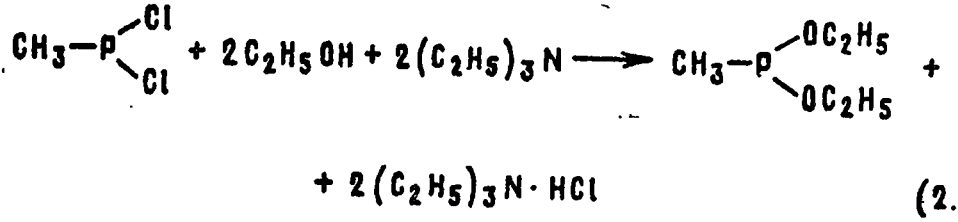
Исходную соль получают из метилдихлорфосфина, серы, аммиака и спирта в присутствии воды:



В свою очередь, метилдихлорфосфин синтезируют взаимодействием треххлористого фосфора с метаном при температуре около 500° С и повышенном давлении:

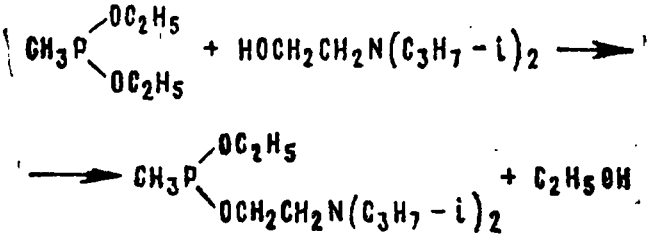
$$PCl_3 + CH_4 \longrightarrow CH_3PCl_2 + HCl \qquad (2.29)$$

От метилдихлорфосфина лежит несложный путь к средним фосфонитам. В частности, при смешении стехиометрических количеств метилдихлорфосфина с этанолом и триэтиламином в бензоле при температуре 0—10° С образуется диэтилметилфосфонит:

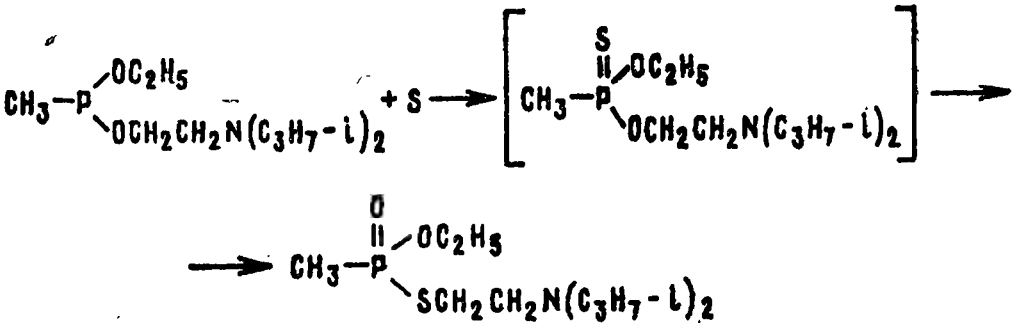


$$+ 2(C_2H_5)_3N \cdot HCl \qquad (2.30)$$

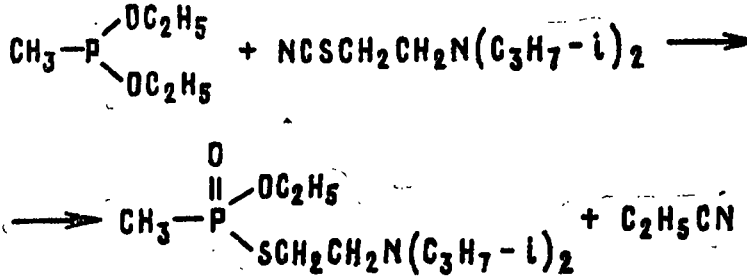
Последний при температуре 160—180° С вступает в реакцию переэтерификации с 2-(диизопропиламино)этанолом:



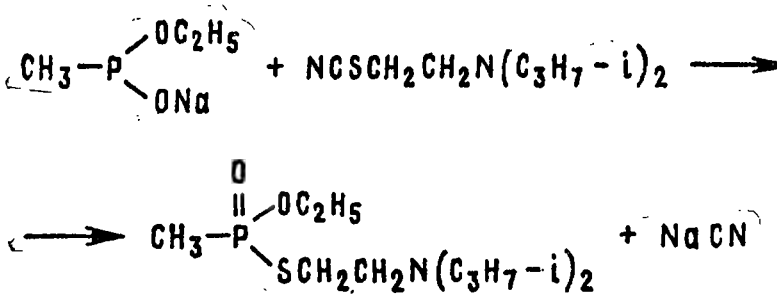
Образовавшийся смешанный эфир метилфосфонистой кислоты при обработке серой или диалкилполисульфидами при температуре 150° С превращается в тионфосфонат и далее в результате тион-тиольной изомеризации — в VX:



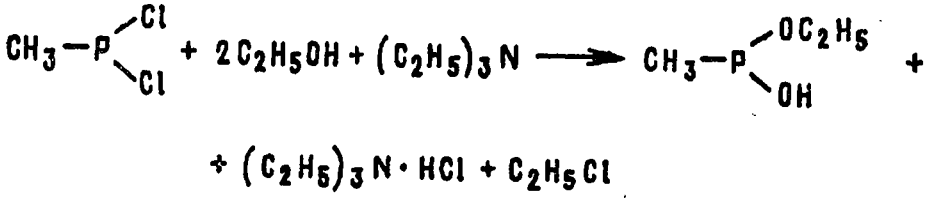
Диэтилметилфосфонит (продукт реакции 2.30) можно сразу превратить в VX, если подействовать на него, например, роданистым изопропиламиноэтилом:



Вместо среднего фосфонита в реакцию с роданидом может быть вовлечена натриевая соль кислого фосфонита:



Синтез исходной соли также основан на метилдихлорфосфине, который обрабатывают при температуре 40° С избытком спирта в присутствии эквимольного количества акцептора хлористого водорода:



Полученный кислый фосфонит с помощью щелочи превращают в натриевую соль.

2.4.5. Защита от VX

По взглядам зарубежных военных специалистов, при применении VX решаются комплексные задачи поражения незащищенной живой силы и живой силы, защи-

щенной противогазами, а также заражения местности, вооружения и военной техники, дезорганизации и изнурения противника. В связи с этим в отличие от применения GB следует ожидать более продолжительных огневых налетов ствольной и реактивной артиллерии, с тем чтобы в первый момент создать боевые плотности заражения. В последующем возможны повторные огневые налеты с минимальным расходом боеприпасов, обеспечивающим создание пороговых плотностей заражения.

При применении VX из выливных авиационных приборов предполагается внезапный, по возможности незаметный для противника выход самолетов на цель на предельно малых высотах (до 100 м) и больших скоростях. Исходя из токсических и физико-химических свойств VX считается возможным решить основную задачу — застать живую силу без средств защиты, вне укрытий, с открытыми люками боевых машин. Характерными целями для применения VX авиацией являются колонны войск на марше, районы сосредоточения войск, аэродромы, объекты тыла.

Вылив ОВ из одного ВАП осуществляется за несколько секунд, что позволяет создать источник заражения длиной около 1,5 км. Глубина площади, на которой будут наблюдаться первичные поражения незащищенной живой силы, может достигать 5—10 км в зависимости от скорости ветра. В результате вылива образуется зараженный участок местности, на котором возможны поражения живой силы при контакте с почвой, растительностью, вооружением и военной техникой.

По зарубежным данным, в результате вылива одной тонны VX по живой силе со слабой степенью защищенности (размер цели 1,2×0,5 км) потери в районе применения составят 100%, из них 50—90% со смертельным исходом и тяжелыми поражениями. В зоне распространения аэрозоля по направлению ветра на удалении 5 км тяжелые и смертельные поражения могут получить 10—20% и легкие — 70—80% живой силы. Даже на удалении 10 км от места применения до 20% живой силы получат поражения легкой степени.

При высокой степени защищенности живой силы суммарные потери в районе применения составят около 40%, из которых 30% — легкой степени. В зоне распространения аэрозоля VX потери маловероятны.

Химические фугасы в снаряжении VX, предназначенные для заражения местности каплями и аэрозолем ОВ, могут подрываться на поверхности земли или на некоторой высоте от нее.

Полную защиту от VX обеспечивают противогаз и защитная одежда. После выседания аэрозоля ОВ необходимо избегать контактов с любыми поверхностями в зоне заражения. Высокая токсичность и легкость проникновения VX через кожные покровы обусловливают жесткость сроков обработки зараженных участков тела рецептурой из индивидуального противохимического пакета.

Эффективной является лишь дегазация VX, осуществленная в интервале времени, не превышающем 5 мин после контакта с ОВ.

Для обезвреживания VX на коже и одежде пригодны растворы алкоголятов аминоспиртов и целлозольвов в подходящих неводных смесях растворителей. Технику и объекты, зараженные VX, можно дегазировать хлорирующими средствами в неводных растворителях и окислителями.

В качестве антидотов пригодны препараты, рекомендованные для применения при поражениях GB.

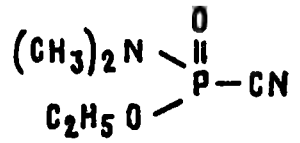
2.5. ДРУГИЕ ВЕЩЕСТВА НЕРВНО-ПАРАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

В настоящее время на вооружении иностранных армий состоят ОВ нервно-паралитического действия, относящиеся к алифатическим эфирам метилфосфоновой и метилфторфосфоновой кислот. Однако в разное время зарубежных военных специалистов интересовали фосфаты, циклоалифатические эфиры метилфторфосфоновой кислоты, а также производные этилфосфоновой кислоты.

Токсичные фосфаты исторически сыграли решающую роль в развитии химии ФОВ. Так, табун состоял на вооружении армии бывшей фашистской Германии в годы второй мировой войны. В это же время в Великобритании было организовано производство PF-3. Амитон, по существу, лег в основу класса фосфорилтиохолинов и открыл дорогу к VX. Циклические фосфонаты в армии США способствуют решению проблемы поиска фосфорорганического ОВ «с промежуточной летуче-

стью» — большей, чем у VX, но меньшей по сравнению с GB. Подобное отравляющее вещество по замыслу иностранных специалистов должно быть способно поражать живую силу как ингаляционным путем, так и путем кожной резорбции, в том числе через одежду.

2.5.1. Табун



Мол. масса 162,13

Химические названия: диметиламид этилового эфира цианфосфорной кислоты; N, N-диметиламидо-О-этилцианфосфат; диметиламидоэтоксифосфорилцианид.

Условные названия и шифры: табун, трилон 83, Т83, D-7, Gelan (Германия); GA (США).

Табун впервые был получен в 1936 г. Г. Шрадером (Германия) при изучении замещения хлора на цианруппу в диметиламиде дихлорфосфорной кислоты. О высокой токсичности синтезированного соединения стало известно немецкому военному ведомству, которое уже в 1937 г. имело в своем распоряжении около 1 кг продукта. Концерн «И. Г. Фарбениндустри» сразу же начал строительство опытных установок в Люнебурге (близ Мюнстера) и Шванзее (близ Франкфурта-на-Одере). В 1939 г. началось проектирование завода по производству табуна производительностью 1 тыс. т в месяц, а годом позже — его строительство в Дихернфурте-на-Одере. В мае 1943 г. завод был введен в строй действующих, хотя первую продукцию он выдал еще в сентябре 1942 г. К апрелю 1945 г. было накоплено 8770 т нового отравляющего вещества.

О наличии у Германии табуна не было известно до конца второй мировой войны, хотя спустя несколько лет после ее окончания Б. Сондерс (Англия) сообщил, что ему совместно с группой ученых Кембриджского университета удалось получить это соединение в начале 40-х годов независимо от немецких исследователей.

По токсическим свойствам табун подобен GB, однако слабее его. Он поражает организм при вдыхании пара, при всасывании через кожу, слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, при попадании в желудочно-кишечный тракт или открытые раны. Отравление в зависимости от дозы наступает быстро, обычно не позднее чем через 10 мин. Основные признаки отравления табуном сходны с признаками поражения GB.

Ингаляционные поражения легкой степени возникают при $C\tau$ 0,01 мг · мин/л. Они проявляются в сужении зрачков и спазме бронхов. Дыхание затруднено в те-

чение суток. $LC\tau_{50}$ 0,4 мг · мин/л. Смерть может наступить через 15—20 мин, при невысоких концентрациях — в течение 24 ч. Смертельная доза при кожной резорбции LD_{50} 15 мг/кг, при пероральном поступлении — 5 мг/кг.

Табун в чистом виде представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с приятным фруктовым запахом. Технический или частично разложившийся продукт имеет окраску от желто-зеленого до коричневого цвета и запах горького миндаля (из-за выделения цианистого водорода), а в несколько больших концентрациях — запах рыбы (вследствие выделения диметиламина). Плотность 1,0778 г/см^3 при температуре 20° С, плотность пара по воздуху 5,6.

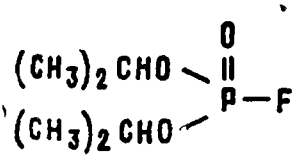
Табун смешивается с полярными и неполярными органическими растворителями, а также с некоторыми ОВ (ипритом, люизитом, синильной кислотой). Растворимость его в воде примерно 12% при температуре 20° С.

Температура кипения табуна 237—240° С (с разложением). Давление насыщенного пара 0,073 мм рт. ст. при температуре 20° С. Летучесть C_{max}^{20} 0,6 мг/л не позволяет создать в воздухе смертельной концентрации ОВ при короткой экспозиции, поэтому предполагалось переводить его в аэрозольное состояние. Температура плавления табуна минус 48° С.

Химические свойства табуна обусловлены наличием в его молекуле цианогруппы, имеющей псевдогалоидангидридный характер, диметиламино- и этоксигрупп. Соединение медленно гидролизуется водой с отрывом цианогруппы.

Время 50% гидролиза при комнатной температуре 9 ч. Реакция ускоряется в щелочной среде. Для разложения табуна можно использовать помимо водных растворов щелочей, аммиака и аминов суспензии и осветленные растворы ГК, а также концентрированные и разбавленные (примерно 15%) серную и соляную кислоты.

2.5.2. Диизопропилфторфосфат



Мол. масса 184,15

Химические названия: фторангидрид диизопропилового эфира фосфорной кислоты; диизопропиловый эфир фторфосфорной кислоты; диизопропилфторфосфат; диизопропоксифосфорилфторид.

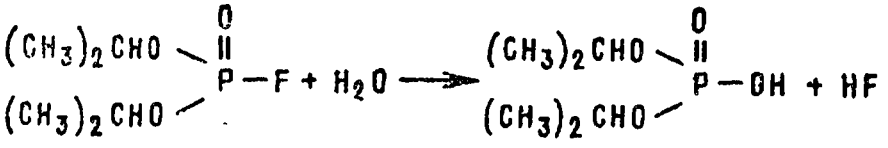
Условные названия и шифры: ДФФ; DFP (Великобритания); PF-3 (США).

Диизопропилфторфосфат впервые получен в 1938 г. Г. Шрадером (Германия). Независимо от него в 1941 г. при изучении органических соединений фтора соединение получил Б. Сондерс (Великобритания). На конференции в Лондоне в декабре 1941 г. он сделал первое сообщение о токсических свойствах ДФФ, которые наметили перспективу использования его в военных целях. В настоящее время ДФФ потерял значение как самостоятельное ОВ, но нельзя исключать возможности применения его в тактических смесях. Известна, например, смесь с содержанием 87% ДФФ и 13% иприта, замерзающая при температуре минус 36° С.

По характеру токсического действия ДФФ не отличается от вещества GB, уступая ему только в степени токсичности. Миоз наступает через 5 мин пребывания в атмосфере с концентрацией ДФФ 0,008 мг/л и продолжается до 7 сут, причем не ослабевает в течение первых 3 сут. Относительная токсичность ДФФ при ингаляции $LC\tau_{50}$ 3 мг • мин/л. Средняя смертельная токсодоза при кожной резорбции LD_{50} 200 мг/кг.

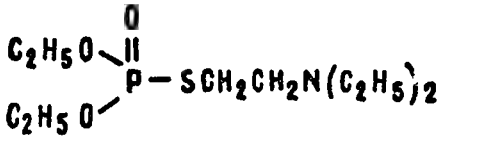
Диизопропилфторфосфат представляет собой бесцветную прозрачную жидкость со слабым фруктовым запахом, плотность жидкости при температуре 20° С 1.0611 г/см^3, относительная плотность пара по воздуху 6,4. ДФФ хорошо растворяется в органических растворителях, растворимость его в воде при температуре 20° С — 1,5%. Температура кипения ДФФ 183° С, давление насыщенного пара 0,57 мм рт. ст. при температуре 20° С, максимальная концентрация C_{max}^{20} 5,6 мг/л. Соединение замерзает при температуре минус 82° С.

Диизопропилфторфосфат — сравнительно стабильное, хорошо хранящееся соединение, химические свойства которого определяются наличием фторангидридной и эфирных функциональных групп. Поведение его в химических реакциях аналогично GB, различие состоит только в скоростях превращений. ДФФ медленно гидролизуется водой с разрывом связи фтор — фосфор:



При температуре 15° С гидролиз 1% раствора ДФФ в воде завершается за 3 сут. В избытке щелочи при температуре 17° С и перемешивании ДФФ полностью гидролизуется за 30 мин (за это же время без перемешивания успевает прореагировать только 16% вещества), при температуре 25° С — за 15 мин.

2.5.3. Амитон



Мол. масса 269,35

Химические названия: O, O-диэтиловый S-2-(N, N-диэтиламино)-этиловый эфир тиолфосфорной кислоты; *о, о*-диэтил-S-(β-диэтиламиноэтил)-тиофосфат.

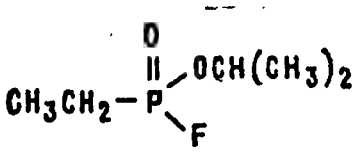
Условные названия и шифры: VG (США); амитон, тетрам, инферно, метрамак.

Амитон впервые описан в 1955 г. Р. Гошем и Дж. Ньюманом (Великобритания). По характеру и механизму физиологического действия аналогичен веществу VX, а по токсичности сравним с GB: среднесмертельные токсодозы LD_{50} при подкожном и внутрибрюшинном введении мышам для амитона равны соответственно 0,235 мг/кг и 0,5 мг/кг, а для GB — 0,2 мг/кг и 0,45 мг/кг.

Амитон является системным инсектицидом и акарицидом, однако из-за своей высокой токсичности для теплокровных животных находит ограниченное применение в сельском хозяйстве. Он представляет собой бесцветную жидкость с расчетной температурой кипения около 300° С. Хорошо растворяется в воде и смешивается с органическими растворителями. Амитон медленно гидролизуется водой с разрывом связи фосфор — сера. Он образует твердые аммониевые соли с кислотами и некоторыми галоидными алкилами, не уступающими по токсичности исходному основанию. Британская химическая компания «Империэл Кемикл Индастриз» (ICI) выпускает его в виде кислого оксалата (соли со щавелевой кислотой), характеризующегося температурой плавления 100—101° С и токсодозой LD_{50} 2 мг/кг (крысы, перорально). Для разложения амитона пригодны те же средства, что и для обезвреживания VX.

2.5.4. Алкилфторфосфонаты

В военных лабораториях многих стран широко изучался класс алкилфторфосфонатов. Отдельные из них, хотя и не состоят на вооружении иностранных армий, могут рассматриваться в качестве потенциальных отравляющих веществ нервно-паралитического действия.

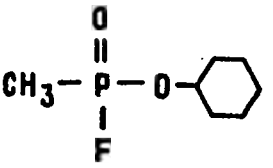


Мол. масса 154,12

Фторангидрид изопропилового эфира этилфосфоновой кислоты известен под шифрами GE и этилзарина. Он несколько уступает по токсичности GB: среднесмертельная токсодоза при внутрибрюшинном введении мышам LD_{50} 0,69 мг/кг (у GB — 0,45 мг/кг).

Этилзарин представляет собой бесцветную, прозрачную жидкость с плотностью 1,0552 г/см^3 при температуре 20° С, плотность пара по воздуху 5,4. Температура кипения вещества около 170° С, давление насыщенного пара при температуре 20° С 0,959 мм рт. ст., максимальная концентрация при этой температуре 8 мг/л. Соединение вступает во все реакции, свойственные GB, но взаимодействует с нуклеофильными реагентами медленнее.

Фторангидрид циклогексилового эфира метилфосфоновой кислоты менее летучее, чем GE, и практически нерастворимое в воде вещество.



Мол. масса 180,16

Химически устойчив и гидролизуется только при нагревании или в присутствии нуклеофильных реагентов.

В литературе отсутствуют данные о токсодозах циклогексилметилфторфосфоната. Известно, что в 50-е годы он подвергался обследованию в США и Канаде и предположительно соответствует веществу под шифром GF. Некоторое представление о токсичности циклогексилметилфторфосфоната дает сравнение его константы ингибирования ацетилхолинэстеразы $pI_{50}=10{,}1$ со значениями этой константы для GB и GD (соответственно 8,6 и 9,2). Если учесть, что pI_{50} означает концентрацию ингибитора, при которой фермент угнетается на 50%, взятую в форме обратного логарифма (т. е. чем выше значение pI_{50}, тем вещество сильнее ингибирует фермент), то циклогексиловый эфир метилфторфосфоновой кислоты следует отнести к числу сильнейших ингибиторов ацетилхолинэстеразы.

Не исключено, что именно к фосфонатам подобной структуры относится американское отравляющее вещество GP (температура кипения 210—215° С), отличающееся высокой ингаляционной и кожно-резорбтивной токсичностью при «промежуточной летучести» между GB и VX.

Глава 3

ОТРАВЛЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА КОЖНО-НАРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

3.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Эта группа объединяет преимущественно стойкие, высококипящие жидкие вещества, один из характерных признаков поражения которыми состоит в воспалении кожных покровов тела различной степени — от покраснения до образования гнойных инфильтратов, переходящих в язвы. Естественно, что такие отравляющие вещества в еще большей степени поражают другие системы организма — более чувствительные и более нежные, чем кожа: глаза, внутренние органы. ОВ кожно-нарывного действия обладают также общеядовитым действием за счет всасывания их через кожу в кровь. Отдельным представителям группы присуще и некоторое раздражающее действие слизистых оболочек глаз и дыхательных путей.

Отравляющие вещества кожно-нарывного действия способны вызвать смертельные отравления людей и животных. Учитывая обеспеченность современных армий надежными средствами индивидуальной и коллективной защиты, зарубежные военные специалисты не ставят целью уничтожение живой силы противника с помощью кожно-нарывных ОВ. Они предназначаются главным образом для временного, хотя и на длительный срок, выведения живой силы из строя. Одновременно решаются задачи по сковыванию боевых действий войск и изнурению живой силы. Первая из них обусловлена способностью кожно-нарывных ОВ заражать на длительное время местность и местные объекты, вооружение и военную технику, объекты тыла и населенные

пункты. Вторая достигается высокой кожно-резорбтивной проницаемостью ОВ, обусловливающей необходимость полной защиты тела. Все объекты, зараженные ОВ кожно-нарывного действия, требуют дегазации.

Для применения кожно-нарывных ОВ в иностранных армиях разработаны артиллерийские химические снаряды, химические авиационные бомбы взрывного действия и химические фугасы.

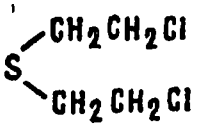
Кожно-нарывным действием обладают представители самых различных классов органических соединений, среди которых наиболее известными являются галоидзамещенные тиоэфиры, третичные амины, первичные арсины, оксимы, кетоны, сложные эфиры сильных кислот. Несмотря на столь разнородный состав, для веществ этой группы характерно одно общее свойство: все они являются алкилирующими или ацилирующими средствами по отношению к соединениям, имеющим атомы со свободными парами электронов.

Так, галоидзамещенные тиоэфиры и третичные амины способны алкилировать нуклеофильные атомы кислорода, азота, серы в различных соединениях с образованием новых элементуглеродных связей — соответственно эфирных C — O, аминных C — N, сульфидных C — S. Кожно-нарывные ОВ алкилирующего действия устойчивы, длительное время сохраняют свои поражающие свойства, признаки поражения ими обычно проявляются после определенного периода скрытого действия.

Ацилирующими свойствами по отношению к нуклеофильным реагентам обладают галоидангидриды некоторых двухосновных кислот, например фосгеноксим и особенно галоидангидриды мышьяковистых кислот. Они ацилируют соединения по атомам кислорода, азота или серы, образуя с ними сложноэфирные, амидные или тиоэфирные связи. Кожно-нарывные ОВ ацилирующего действия менее стойки, чем алкилаторы, их токсический эффект проявляется быстрее, так как им свойственно еще и прижигающее действие.

Наибольший интерес среди ОВ кожно-нарывного действия представляет вещество HD (иприт). Определенное значение может иметь вещество L (люизит), способное найти применение в качестве компонента тактических смесей. Нельзя полностью исключать возможность использования для заражения источников воды некоторых представителей так называемых азотистых ипритов (агентов HN-1, HN-2, HN-3).

3.2. ВЕЩЕСТВО HD



МОЛ. МАССА 159,08

Химические названия: β, β′-дихлордиэтилсульфид; 2, 2′-дихлордиэтилсульфид; 2, 2′-дихлордиэтиловый тиоэфир; 1-хлор-2-(2-хлорэтилтио)этан.

Условные названия и шифры: иприт; Schwefelyperit, Yperit, Lost, Gelbkreuz, Senfgas, VM-stoff (Германия); H, HD, раньше HS, G34 и M.O (в первую мировую войну), mustard, mustardgas (США); Yperite, Yc, Yt (Франция).

β, β′-Дихлордиэтилсульфид впервые был получен в чистом виде В. Майером (Германия) в 1886 г. Справедливости ради следует отметить, что публикации В. Майера о веществе предшествовал ряд работ других авторов, которые, безусловно, имели дело с β, β′-дихлордиэтилсульфидом, но не выделили его. Так, еще в 1822 г. французский химик Г. Деспрет, исследуя реакцию этилена с хлоридами серы, получил маслянистую жидкость, которую не идентифицировал. В 1859 г. А. Ниман (Германия) и в 1860 г. Ф. Гутри (Англия), изучая ту же реакцию, получили реакционные смеси, обладающие кожно-нарывным действием. Оба они считали, что имели дело с техническим бис-(2-хлорэтил)дисульфидом.

Немецкие химики В. Ломмель и В. Штайнкопф весной 1916 г. предложили применить β, β′-дихлордиэтилсульфид на поле боя. Их фамилии были увековечены в названии этого отравляющего вещества в Германии: «Lost».

Первое применение вещества «Lost» состоялось в ночь с 12 на 13 июля 1917 г. под г. Ипр в Бельгии. Оно преследовало цель сорвать наступление англо-французских войск. В течение четырех часов по изготовившимся к наступлению союзникам было выпущено 50 тыс. артиллерийских химических снарядов, маркированных желтым крестом. Поражения различной степени получили 2490 человек, из которых 87 — со смертельным исходом. Цель применения была достигнута: английские и французские части смогли возобновить наступление на этом участке фронта только спустя три недели.

Новое отравляющее вещество во Франции и России по месту первого применения было названо ипритом. В последующем это название стало наиболее распространенным. В Англии и США в названии «горчичный газ» нашел отражение своеобразный запах соединения. Всего в годы первой мировой войны в Германии было произведено 7659 т иприта, из которых применено не менее 6700 т. Подобранные на поле боя неразорвавшиеся немецкие снаряды «желтого креста» позволили союзникам быстро установить структуру иприта и в короткое время организовать его производство. Первой наладила производство иприта Франция. В июне 1918 г. с ее стороны были сделаны первые выстрелы собственными ипритными снарядами по позициям немецких войск. До конца войны во Франции было произведено около 2 тыс. т иприта, хотя производственные мощности ее в это время оценивались в 150 т/сут. В США и Англии в период войны функционировали только небольшие установки: Англией было наработано до конца первой мировой войны примерно 500 т, а США — 640 т иприта.

К началу второй мировой войны иприт занял ведущее место в арсенале химического оружия Германии, США (там он получил шифр H для технического, HS и позднее HD — для перегнанного ОВ) и именовался «королем газов». В годы войны в бывшей фашистской Германии функционировали три завода по производству иприта суммарной мощностью 65 тыс. т/год: в Аммендорфе, Гендорфе и Хюльсе. На 1 мая 1944 г. запас иприта в Германии составлял 24 350 т.

Промышленное производство HD в США было организовано в 1918 г. на территории Эджвудского арсенала (штат Мэриленд). Во время второй мировой войны технический иприт производился на заводах трех новых арсеналов, созданных в 1942 г. — в Хантсвилле (штат Алабама), Пайн-Блаффе (штат Арканзас) и Денвере (штат Колорадо). К 1945 г. на долю H и HD приходилось свыше 58% от всех отравляющих веществ, закупленных армией у промышленности, т. е. около 85 тыс. т.

Вещество HD предназначено для поражения, изнурения живой силы и сковывания ее боевых действий в капельно-жидком виде и в состоянии грубодисперсного аэрозоля. Одновременно происходит длительное заражение местности вместе с находящимися на ней предметами и объектами.

Веществом HD снаряжены в армии США химические фугасы, 106,7-мм мины, 105 и 155-мм артиллерийские химические снаряды, 115-фн авиационные бомбы и выливные авиационные приборы. Все химические средства поражения в снаряжении HD относятся по табельности к группе В. Они кодируются двумя зелеными кольцами и маркируются надписью «HD GAS».

Известны низкозамерзающие тактические смеси на основе β,β′-дихлордиэтилсульфида, имеющие в армии США шифры HT и HQ, а также вязкие рецептуры.

В 70-х годах технический иприт и часть устаревших запасов перегнанного иприта в США были уничтожены. Тем не менее, по зарубежным данным, в армии США находятся на хранении 15—19 тыс. т HD и рецептур на его основе. Мощность Эджвудского арсенала по производству HD оценивается в 45 тыс. т/год. Соединение не потеряло своего значения как ОВ, что обусловлено многосторонностью его действия на организм, наличием сырья и производственной базы, экономической доступностью его производства, а также некоторой сложностью защиты от него.

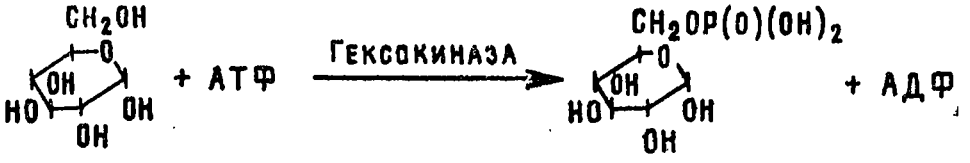
3.2.1. Токсические свойства

Несмотря на обилие работ, посвященных изучению физиологической активности HD, биохимический механизм его токсического действия выяснен не до конца. Известно лишь, что это яд многостороннего действия на организм.

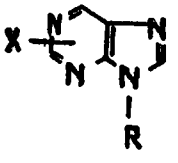
Подобно другим ОВ, HD является ферментным ядом, нарушающим процесс энергоснабжения клеток и всего организма.

Основным источником энергии, аккумулируемой в аденозинтрифосфате (АТФ), является глюкоза. В клетках глюкоза с помощью ферментных систем сначала подвергается бескислородному расщеплению до двух молекул молочной кислоты $CH_3CH(OH)COOH$. Энергия, выделяемая при расщеплении одной молекулы глюкозы при гликолизе, аккумулируется в двух вновь образованных молекулах АТФ. По мере необходимости АТФ гидролизуется на аденозиндифосфат (АДФ) и фосфорную кислоту с выделением около 10 ккал тепловой энергии. Молочная кислота подвергается дальнейшему кислородному расщеплению в последовательных окислительно-восстановительных реакциях до углекислого газа и водорода, который, в свою очередь, окисляется кислородом воздуха до воды. Энергия, освобождаемая при этом, расходуется на регенерацию АТФ, то есть на присоединение к АДФ третьего остатка фосфорной кислоты. В результате полного расщепления двух молекул молочной кислоты выделяется энергия, достаточная для синтеза 36 молекул АТФ из АДФ.

Превращение глюкозы в молочную кислоту требует участия девяти ферментов. При подготовке к разрыву цепи свободная глюкоза предварительно фосфорилируется молекулой АТФ в присутствии гексокиназы — фермента, который переносит остаток фосфорной кислоты с молекулы АТФ на углевод с образованием глюкозо-6-фосфата:

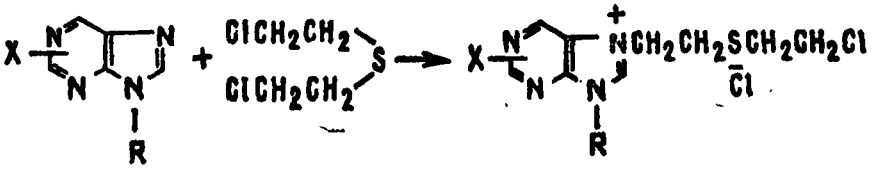


Гексокиназа представляет собой сложный белок, в котором полипептид через остаток фосфорной кислоты и пятичленный сахар (рибозу) соединен с пуриновым основанием, выполняющим функции простетической группы:



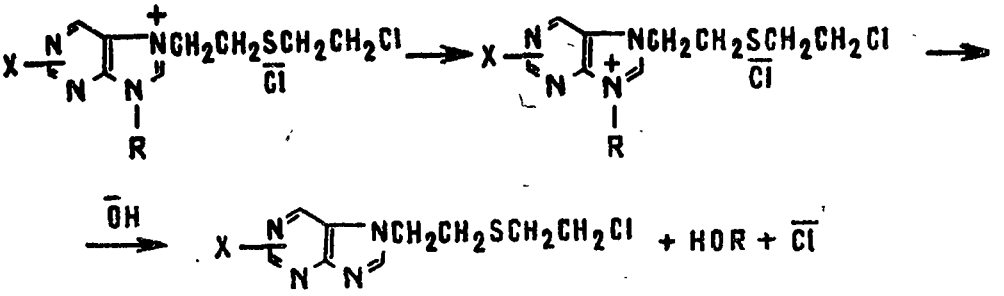
(R — рибоза, к которой через остаток фосфорной кислоты присоединен протеиновый фрагмент гексокиназы с молекулярной массой около 96 тыс., X — амино- или оксигруппа).

Предполагают, что HD алкилирует гексокиназу по атому азота пуринового основания:



(3.1)

В слабощелочной среде организма (pH=7,4—7,6) происходит перестройка продукта реакции 3.1 и потеря ферментом пуринового основания:



В итоге гексокиназа теряет каталитическую активность, что вызывает нарушение процессов потребления и переноса энергии в клетках. Этим объясняют общеядовитое действие HD.

Кожно-нарывное действие HD, по-видимому, обусловлено взаимодействием отравляющего вещества со структурными белками клеточных мембран. Известно, что на долю белков приходится более 50% сухой массы мембран. Тем не менее никакого универсального структурного белка до сих пор не выявлено. Было замечено, что мембраны с относительно высоким содержанием белка участвуют в осуществлении самых разнообразных ферментативных процессов, в связи с чем некоторые исследователи считают даже, что мембранные белки — это, как правило, ферменты. Такой вывод не совсем правилен, но тем не менее невозможно отрицать более или менее специфическую роль большинства структурных белков мембран. Они катализируют некоторые реакции в клетке, являются рецепторами для гор-

мональных и антигенных сигналов, выполняют функции «узнающих» элементов в мембранном транспорте, а также служат трансмембранными переносчиками низкомолекулярных веществ. Извращение структуры мембранных белков ведет, таким образом, к нарушению клеточной проницаемости и пузыреобразованию вследствие выпотевания цитоплазмы под верхний слой кожи.

Поскольку пуриновые основания являются структурными элементами нуклеиновых кислот, обеспечивающих синтез белков, в том числе израсходованных ферментов, нетрудно представить, что HD может алкилировать нуклеиновые кислоты. Следствием этого может быть повреждение хромосомного аппарата и изменение наследственных признаков. Следует отметить, что вероятность подобных химических мутаций невелика, поскольку нуклеиновые кислоты находятся внутри клеточных ядер.

Столь многообразное действие HD на организм является основной причиной отсутствия антидотов против него и сложности лечения поражений.

Вещество HD обладает четко выраженным местным действием на все органы и ткани, оказавшиеся в контакте с ним, — на глаза и дыхательные пути, на кожу и желудочно-кишечный тракт. Вместе с тем HD присуще значительное общеядовитое действие в результате всасывания его с пораженного участка тела в кровь. Токсическое действие проявляется как у капельно-жидкого ОВ, так и у его пара и аэрозолей.

Попадание на кожу капель или аэрозолей HD, равно как и контакт кожных покровов с парообразным ОВ, первоначально не вызывает никаких неприятных ощущений. В течение первых 2—5 мин HD преодолевает верхние слои кожи, через 7—10 мин он растворяется в подкожной жировой клетчатке, а через 20—30 мин полностью всасывается и попадает в кровяное русло. После всасывания наступает период скрытого действия ОВ продолжительностью от двух часов до суток в зависимости от дозы ОВ, температуры и влажности воздуха, структуры и влажности кожи. В течение всего периода скрытого действия пораженные не наблюдают болевых ощущений или других признаков токсического действия.

В жаркую погоду, в случае горячей, влажной кожи или нежных ее участков период скрытого действия значительно сокращается и может практически отсутство-

вать. Скорость резорбции HD через кожу при температуре 21—23° С составляет $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ мг/(мин · см^2), а при более высокой температуре — $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ мг/(мин · см^2).

Первые признаки поражения после окончания периода скрытого действия проявляются в виде зуда, жжения и покраснения кожи (эритемы) в местах ее контакта с жидким или парообразным HD. Кожа натягивается, становится сухой и теплой. При небольших дозах эти явления через несколько суток проходят. При более высоких дозах развивается отечность, по краям которой спустя 16—30 ч после воздействия HD появляется множество мелких пузырьков. В дальнейшем эти пузырьки сливаются в более крупные или в один большой пузырь с бесцветной или желтоватой жидкостью. Пузыри обычно прорываются, и на коже образуются болезненные ипритные язвы, заживление которых может продолжаться 1—2 мес и более. Вторичная инфекция может привести к гнойным воспалениям пораженных участков кожи. На месте этих участков остаются рубцы.

Если суммарная площадь пораженных участков тела не превышает 20 см^2, то общее смертельное отравление вследствие кожной резорбции HD маловероятно. Поражающее действие пара HD на кожу редко выходит за стадию эритемы и образования мелких пузырьков. Экспериментально показано, что в случае нахождения обнаженного предплечья в атмосфере с относительной влажностью 46%, насыщенной парами HD, для образования пузырей с 50% вероятностью достаточно, чтобы через кожу проникло 0,006 мг ОВ. Эритема возникает при значении $C\tau = 0{,}2$ мг · мин/л, пузыреобразование — 2 мг · мин/л, а для смертельного отравления парообразным HD это значение должно составлять 10 мг · мин/л. Большие количества всосавшегося HD, попадая с током крови во внутренние органы, вызывают их поражения, сопровождающиеся кровотечениями. В итоге возникают тяжелые или смертельные отравления организма.

В случае контакта кожи с жидким HD покраснение кожи наблюдается при плотности заражения 0,01 мг/см^2, мелкие пузырьки образуются при плотности 0,1—0,15 мг/см^2 и крупные — при 0,5 мг/см^2. Смертельная токсодоза при кожной резорбции LD_{50} 70 мг/кг.

Очень чувствительны к HD глаза. При попадании в глаза капель или аэрозоля ОВ уже через 30 мин появляются чувство жжения, зуд и усиливающиеся боли.

Поражение быстро развивается в глубину и большей частью завершается потерей зрения.

Первые признаки поражения глаз парами HD появляются через 4—8 ч в виде спазма век, слезотечения, чувства засоренности глаз, светобоязни, воспаления конъюнктивы, которое может сохраняться до месяца. Для подобного поражения глаз достаточно 45-минутного пребывания в атмосфере с концентрацией HD около 0,001 мг/л. В дальнейшем наблюдается смыкание век и склеивание их вязкой жидкостью. Возможна потеря зрения вследствие помутнения роговицы. При $C\tau$ 0,15 мг · мин/л живая сила выходит из строя через 4—6 ч из-за сильного воспаления конъюнктивы, сопровождающегося эритемой кожи.

Вдыхание пара и аэрозоля HD в невысоких концентрациях приводит через 6—8 ч к легкому воспалению верхних дыхательных путей, першению в горле, сухому кашлю, бронхиту, явлениям катара, продолжающимся 3—4 сут. Более высокие концентрации ОВ уже через 3 ч вызывают мучительный кашель, потерю голоса, боли в груди, затруднение глотания, позывы к рвоте, кровотечения в дыхательных путях и, наконец, отек легких. Общее отравление проявляется в подъеме температуры тела, апатии, слабости и упадке сил. Тяжелые поражения через 3—4 дня заканчиваются смертельным исходом. При отравлениях средней тяжести смерть может наступить через 1—4 недели. Относительная токсичность при ингаляции $LC\tau_{50}$ 1,5 мг · мин/л с периодом скрытого действия от 4 ч до суток.

При попадании HD в организм вместе с зараженной пищей или водой через 15—20 мин возникают сильные боли в желудке, сопровождающиеся слюнотечением и рвотой, кровавым поносом и жаждой. Кожа бледнеет, возможны обморочные состояния. Вследствие общего отравления организма примерно через двое суток наступает смертельный исход. Среднесмертельная токсодоза при пероральном поступлении LD_{50} 1—2 мг/кг (собаки).

Вещество HD обладает кумулятивными свойствами.

3.2.2. Физические свойства

Химически чистое вещество представляет собой бесцветную маслянистую жидкость со слабым запахом касторового масла. Технический продукт из-за примесей

приобретает окраску от желтого до темно-коричневого цвета и характерный запах чеснока или горчицы. Плотность чистого жидкого HD при температуре 20° С 1,2741 г/см^3, плотность пара по воздуху 5,5.

Вещество HD обладает некоторой поверхностной активностью, оно понижает поверхностное натяжение воды и растекается по ней с образованием тонкой пленки. Растворимость ОВ в воде очень мала: 0,03% при температуре 0° С и 0,08% при 20° С. С повышением температуры растворимость HD в воде возрастает, но в еще большей степени увеличивается скорость его разложения, так что абсолютное количество растворенного вещества будет уменьшаться.

Растворимость HD в органических жидкостях различна. Она безгранична в галоидированных углеводородах, бензоле, бензине, в жирах и маслах, но ограничена в высококипящих нефтепродуктах типа дизельного топлива. Растворимость HD в спирте зависит от степени разбавления последнего водой: ОВ смешивается при температуре 20° С с безводным спиртом, но уже в 92% спирте растворимость составляет только 25%.

Температура кипения HD 217° С с частичным разложением. Давление насыщенного пара 0,07 мм рт. ст. при температуре 20° С, максимальная концентрация при этой температуре 0,625 мг/л.

Температура плавления чистого HD 14,5° С, технический продукт из-за примесей плавится при более низкой температуре. Для предотвращения замерзания HD зимой в первую мировую войну его разбавляли тетрахлорэтаном, хлорбензолом и хлорпикрином. В годы второй мировой войны в Германии существовали смеси иприта с так называемым «кислородным ипритом» или с «арсиновым маслом» (смесь фенилдихлорарсина с дифенилхлорарсином, трифениларсином и треххлористым мышьяком). В Великобритании была разработана смесь HD с диизопропилфторфосфатом. Низкозамерзающие тактические смеси HT и HQ существуют в армии США.

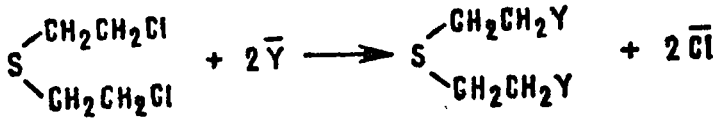
Вещество HD быстро проникает в строительные материалы, впитывается в текстильные и резинотехнические изделия, кожу, картон, бумагу. В последующем возможны ипритные отравления в результате контакта с зараженными материалами.

3.2.3. Химические свойства

Вещество HD — полифункциональное соединение. Благодаря частичному положительному заряду на атомах углерода, непосредственно связанных с атомами хлора, он проявляет свойства электрофильного вещества, т. е. вступает в реакции с нуклеофильными реагентами. Наличие двух свободных электронных пар на атоме серы придает HD нуклеофильные свойства или способность взаимодействовать с электрофильными реагентами.

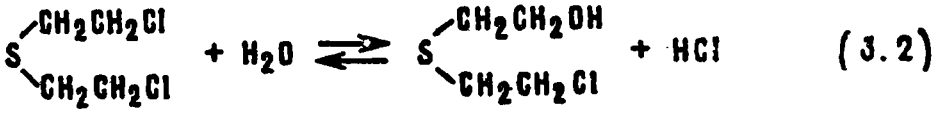
Нуклеофильные реакции

Взаимодействие HD с нуклеофильными реагентами в общем виде описывается схемой:

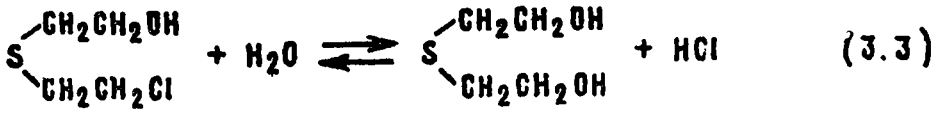


В определенных условиях параллельно может происходить отщепление хлористого водорода, которое в неводных средах становится доминирующим.

Вещество HD достаточно устойчиво к гидролизу. Та часть его, которая растворена в воде, гидролизуется в две стадии с образованием нетоксичного тиодигликоля:



(3.2)

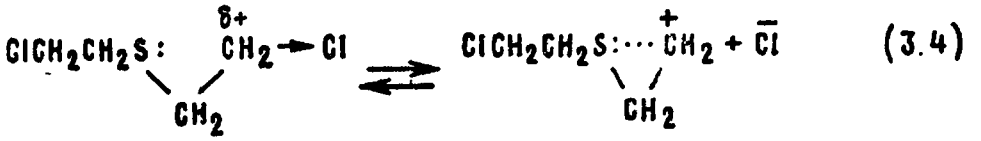


(3.3)

Процесс обратим, хотя, если нет большого избытка хлористого водорода, равновесие реакции (3.3) почти нацело сдвинуто вправо.

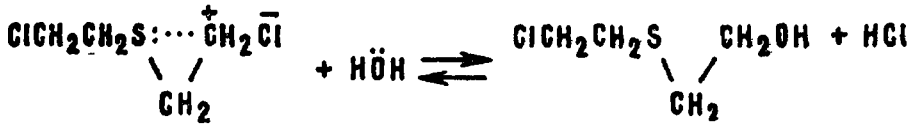
Скорость гидролиза удовлетворительно описывается уравнением первого порядка. Это дает основание

считать, что в основном имеет место мономолекулярное нуклеофильное замещение атомов хлора оксигруппами. Стадией, лимитирующей скорость гидролиза, является ионизация молекулы HD, обусловленная взаимным влиянием нуклеофильного и электрофильного центров этой молекулы:

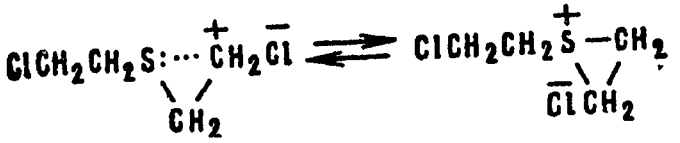


(3.4)

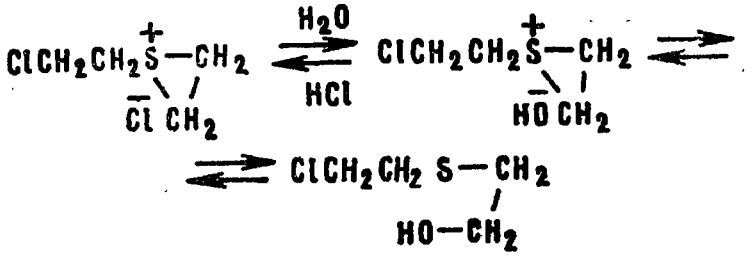
Образовавшийся катион карбония, имея на атоме углерода дефицит электронов, быстро взаимодействует с нуклеофильной молекулой воды, превращаясь в β-хлор-β′-оксидиэтилсульфид:



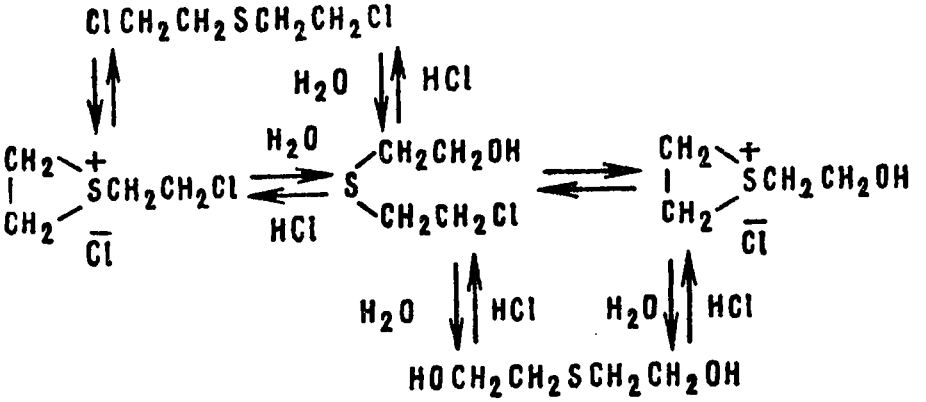
Возможно и предварительное замыкание цикла с образованием катиона сульфония:



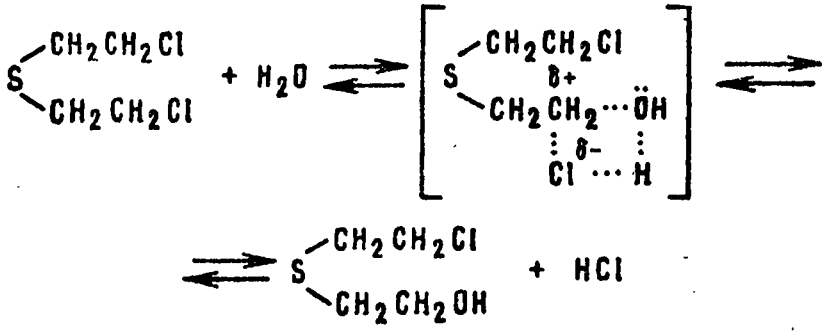
Последний устойчивее карбоний-катиона, но все равно легко реагирует с водой:



Аналогично происходят ионизация β-хлор-β′-оксидиэтилсульфида и замещение на оксигруппу второго атома хлора. В целом гидролиз HD в гомогенной среде может быть изображен схемой:



Одновременно HD взаимодействует с водой по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения через переходное состояние:



В полярной среде, каковой является водный раствор HD, гидролиз по этому механизму происходит в незначительной степени.

Скорость гидролиза растворенного в воде HD возрастает с увеличением температуры: при 0,6° С половина ОВ разлагается за 3 ч, при 10° С — за 51 мин, при 20° С — за 10 мин, при 37° С — за 3 мин. Полный гидролиз HD в кипящей воде происходит за 20—30 мин.

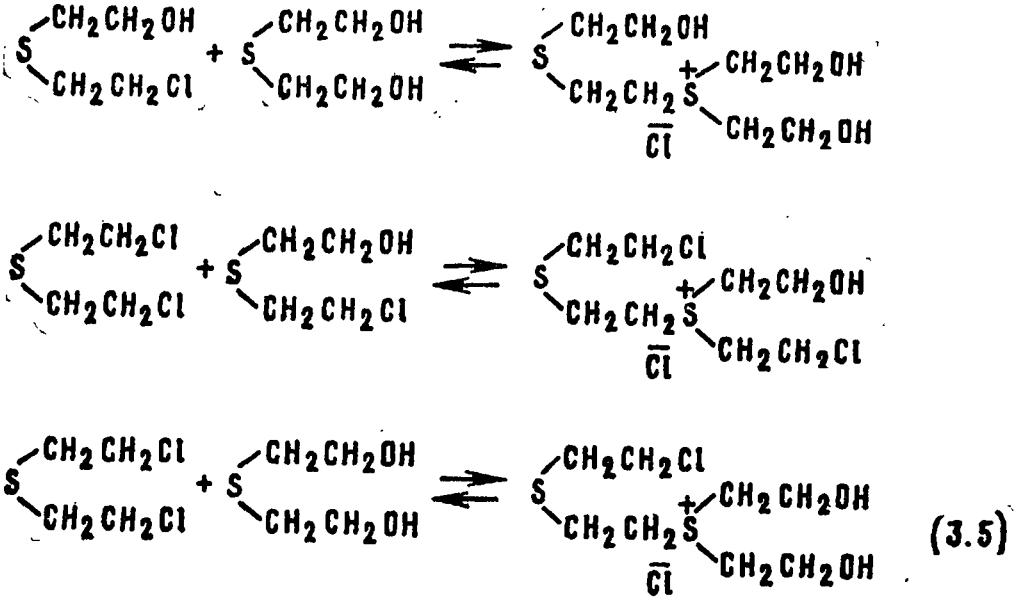
Поскольку гидролиз HD является обратимым процессом, введение кислот замедляет его. В щелочной сре-

де скорость разложения HD увеличивается примерно на 20% по сравнению с нейтральной средой в связи с тем, что щелочь связывает выделяющийся хлористый водород и сдвигает равновесие реакции вправо. Однако водно-щелочные растворы должны быть сильно разбавленными, иначе начинает проявляться эффект высаливания HD, приводящий к уменьшению и без того небольшой его растворимости в воде. Так, гидролиз HD в 6% растворе едкого кали при температуре 50° С происходит в три раза медленнее, чем в чистой воде.

Гидролиз ускоряется примерно вдвое при введении в воду неионогенных поверхностно-активных веществ, например эфиров полигликоля.

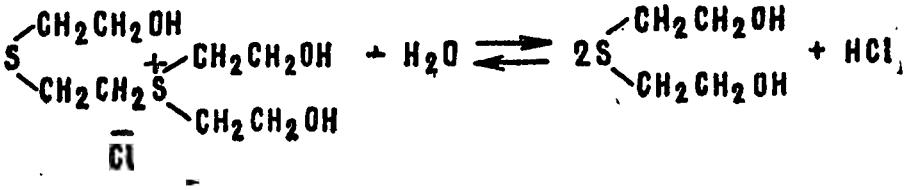
Добавка в воду низших алифатических спиртов, с одной стороны, способствует увеличению растворимости HD в системе и создает условия для гидролиза в гомогенной среде. С другой стороны, спирты снижают полярность раствора, подавляя ионизацию ОВ (реакция 3.4). В итоге скорость гидролиза HD при температуре 20° С в 50% метаноле в 4 раза, в 50% этаноле — в 10 раз меньше, чем в чистой воде, а в 90% этаноле она исчезающе мала.

Очень сложны процессы, происходящие со смесями HD и воды, содержащими небольшой (не более чем 3—10-кратный) избыток воды. В этом случае система становится гетерогенной: снизу отслаивается отравляющее вещество, а над ним образуется насыщенный водный раствор этого вещества. В водной фазе HD гидролизуется в соответствии с реакциями (3.2 и 3.3). По мере снижения концентрации HD в воде и накопления тиодигликоля нерастворенное ОВ будет переходить в раствор. Таким образом, скорость гидролиза HD в гетерогенной среде лимитируется медленными процессами его диффузии и растворения в воде. В связи с тем что в водном растворе концентрация ОВ практически не меняется, а концентрация продуктов его превращения (β-хлор-β′-оксидиэтилсульфида и тиодигликоля), смешивающихся с водой, возрастает, со временем количество молекул органических веществ становится соизмеримым с количеством молекул воды. В итоге HD и β-хлор-β′-оксидиэтилсульфид получают возможность вступать в реакции не только с водой, но и с тиодигликолем и между собой. Образуется ряд димерных и, возможно, олигомерных сульфониевых соединений, например:

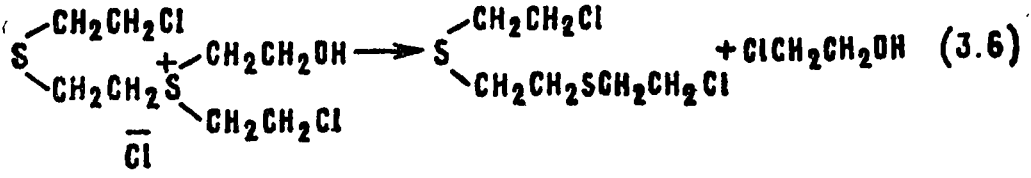


(3.5)

Последние при контакте с водой гидролизуются до тиодигликоля:



При недостатке воды возможна стабилизация сульфониевых соединений путем отщепления дихлорэтана или этиленхлоргидрина, например:



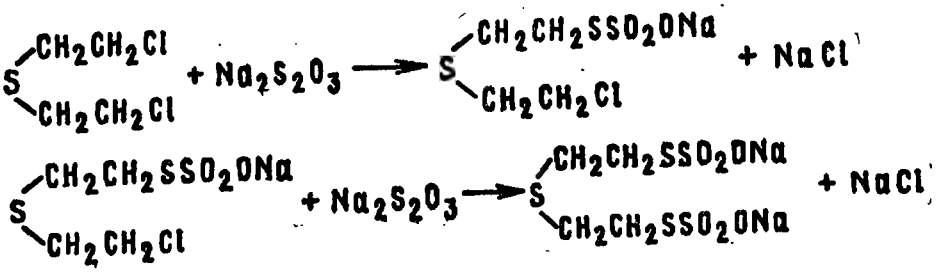
(3.6)

В этой сложной смеси помимо не вступившего в реакцию HD некоторые компоненты также обладают сильным кожно-нарывным действием. Так, хлористый β-(β-хлорэтилтио)-β′,β″-диокситриэтилсульфоний (продукт реакции 3.5) в два раза, а 1,2-*бис*-(β-хлорэтилтио)этан (продукт реакции 3.6) — в 5 раз токсичнее HD. Последний рассматривался в Германии и США в качестве потенциального ОВ под названиями «сескви-иприт» («полуторный иприт») и «агент Q», однако он

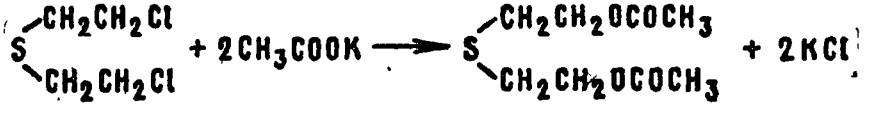
твердый (температура плавления 56,5° С) и потому признан пригодным лишь для приготовления низкозамерзающей тактической смеси HQ.

Таким образом, даже длительное пребывание HD под слоем неподвижной воды не приводит к заметному снижению кожно-нарывного действия водно-ипритной смеси. Для завершения гидролиза необходимо перемешивание, кипячение в большом избытке слабощелочных водных растворов, лучше с добавкой неионогенных моющих средств.

Вещество HD легко реагирует с гипосульфитом натрия и другими тиосульфатами в водном или водно-спиртовом растворе в присутствии протонов, которые, с одной стороны, способствуют диссоциации гипосульфита, а с другой стороны, повышают полярность связей С—Cl в отравляющем веществе вследствие возникновения водородной связи с хлором. Замещение происходит последовательно:



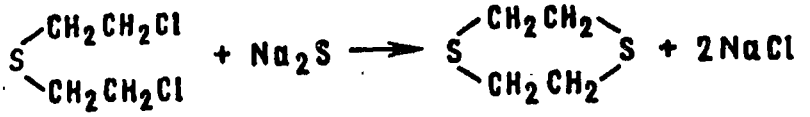
Аналогично реагируют с HD соли щелочных металлов низших карбоновых кислот, например:



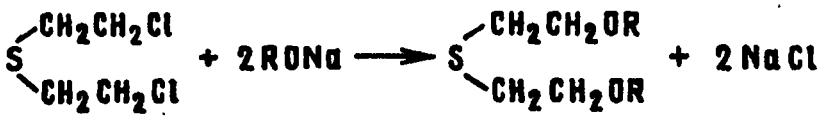
Поскольку эти реакции происходят с количественными выходами продуктов, а ионы хлора в NaCl и KCl могут быть оттитрованы, гипосульфит натрия и ацетат калия помимо дегазации используют в аналитических целях.

Другие нуклеофильные реакции HD с водными растворами реагентов не имеют практического значения из-за низкой растворимости ОВ в воде. Исключение составляет взаимодействие с нагретым раствором серни-

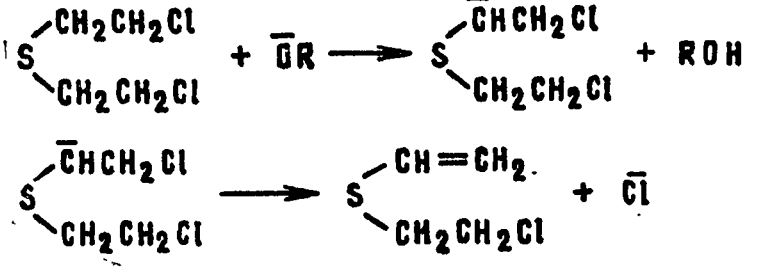
стого натрия, продуктом которого является нетоксичный дитиан:



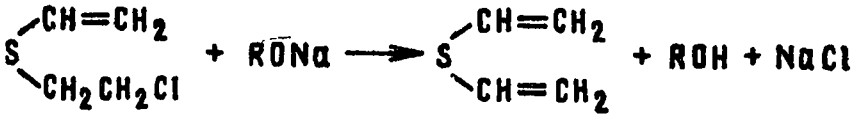
В спиртовых растворах HD относительно быстро реагирует с алкоголятами щелочных металлов. Реакция происходит неоднозначно. Частично имеет место нуклеофильное замещение атомов хлора:



Однако основным направлением реакции является не замещение, а отщепление хлористого водорода, приводящее к получению непредельных сульфидов:



Аналогично:



Реакции HD с алкоголятами натрия, калия или лития, образованными из низших незамещенных спиртов, а также из алкокси- и аминоспиртов, меркаптанов, фенолов, тиофенолов, лежат в основе различных дегазирующих рецептур.

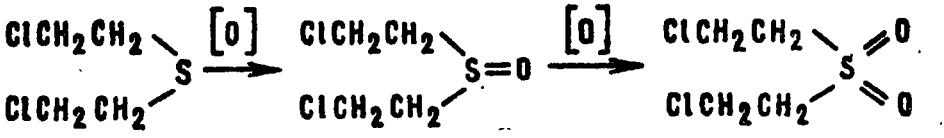
Термическое разложение HD начинается примерно при температуре 170° С, при этом образуется сложная смесь резко пахнущих продуктов различного строения, ряд которых ядовиты. Многие из них образуются за

счет процессов взаимного алкилирования молекул ОВ (подобно продуктам гидролиза HD в гетерогенных условиях). Полностью HD разлагается при температуре 500° С. Он устойчив к детонации и выдерживает кратковременное нагревание до 300° С.

Электрофильные реакции

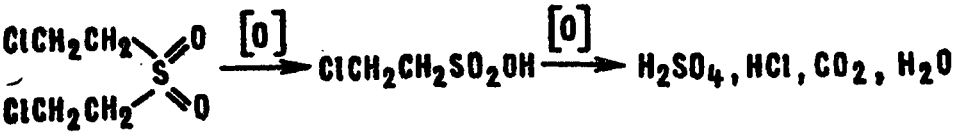
К электрофильным относятся все химические превращения HD по центральному атому серы, имеющему две пары свободных электронов. Электрофильные реакции, в особенности окисление и хлорирование, используются главным образом для дегазации HD. Некоторые реакции HD как диалкилсульфида могут быть положены в основу его индикации.

Кислород воздуха в обычных условиях не взаимодействует с HD, хотя при высокой температуре ОВ горит на воздухе. Любые окислители (перекись водорода, влажный хлор, азотная кислота, перманганаты, хромовая кислота, гипохлориты щелочных и щелочноземельных металлов) превращают HD в β,β′-дихлордиэтилсульфоксид и β,β′-дихлордиэтилсульфон согласно схеме:

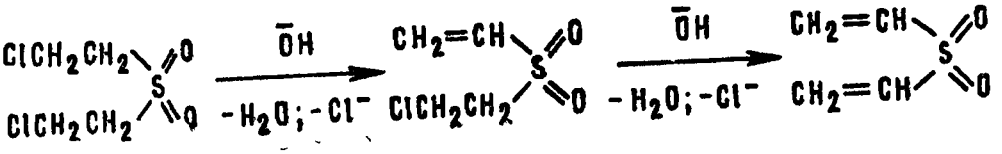


Сульфоксид и сульфон ядовиты, но, будучи твердыми веществами (температура плавления соответственно 110 и 56° С), не обладают способностью к кожной резорбции.

В избытке окислителей процесс не заканчивается на образовании сульфоксида и сульфона. Последний превращается в β-хлорэтансульфокислоту, которая в жестких условиях претерпевает полную деструкцию:



Из всех продуктов окисления наиболее опасен β,β′-дихлордиэтилсульфон, токсичность которого соизмерима с токсичностью HD и объясняется дегидрохлорированием в щелочной среде:



Дивинилсульфон способен присоединяться по кратной углерод — углеродной связи к нуклеофильным реагентам, в том числе к окси- или аминогруппам структурных белков клеточных мембран. Следовательно, для дегазации HD необходимо брать сильные окислители в большом избытке.

Для разложения HD на местности и поверхностях, устойчивых к действию окислителей, пригодны гипохлориты щелочных и щелочноземельных металлов. В водных растворах и суспензиях они окисляют и хлорируют HD, при этом направление процесса определяется значением pH среды. В щелочной среде преимущественно имеет место окисление, в нейтральной и кислой средах — хлорирование.

В сильно разбавленных щелочных растворах гипохлоритов из HD образуется главным образом β,β′-дихлордиэтилсульфоксид. Однако достаточно небольшого избытка гипохлорита, чтобы окислить сульфоксид в сульфон. В большом избытке гипохлорита HD полностью разлагается:

$$S(CH_2CH_2Cl)_2 \xrightarrow{14[O]} H_2SO_4 + 4CO_2 + 2HCl + 2H_2O$$

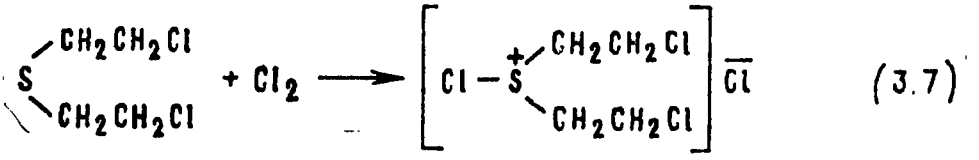
Применительно к основному гипохлориту кальция данная схема может быть представлена уравнением:

$$S(CH_2CH_2Cl)_2 + 7Ca(OCl)_2 + 6Ca(OH)_2 \longrightarrow CaSO_4 + 4CaCO_3 + 8CaCl_2 + 10H_2O$$

Сухие хлорная известь и ДТС ГК также окисляют и хлорируют HD. Реакции сопровождаются сильным разогреванием смеси, а нередко воспламенением и горением HD. Среди продуктов обнаруживают хлористый водород, углекислый газ, серный ангидрид, хлориды серы, дихлорэтан, хлороформ, хлораль.

Для дегазации HD пригодны нерастворимые в воде, но растворяющиеся в органических веществах (напри-

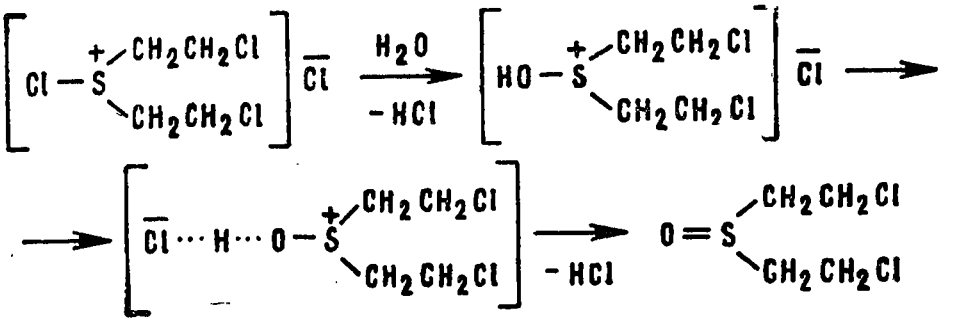
мер, в дихлорэтане) полихлорсодержащие N-хлорамиды арилсульфокислот или реагирующий с водой, но устойчивый в неводных средах хлористый сульфурил. Первой стадией реакции всех хлорирующих агентов в любых средах является присоединение катиона хлора к нуклеофильному атому серы HD с образованием кристаллического хлористого *бис*-(2-хлорэтил)хлорсульфония:



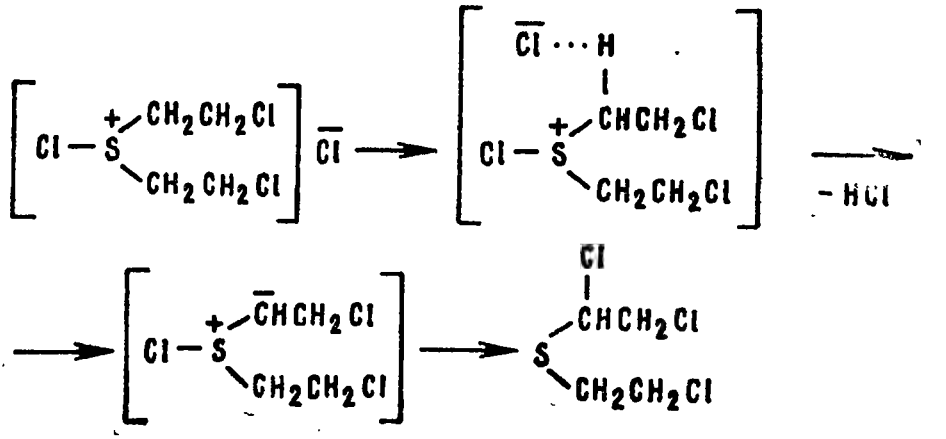
(3.7)

Реакция происходит уже при температуре 0° С и сопровождается выделением тепла.

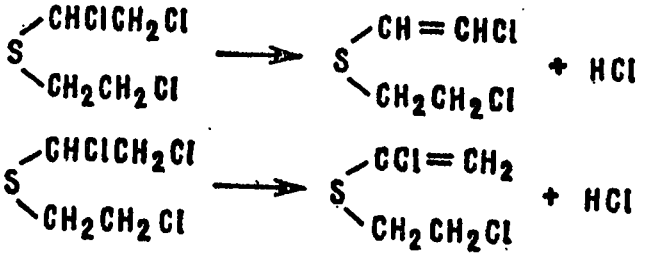
Последующие стадии процесса различаются в зависимости от среды. В водных растворах вследствие гидролиза продукта реакции (3.7) и стабилизации катиона сульфония образуется β,β′-дихлордиэтилсульфоксид:



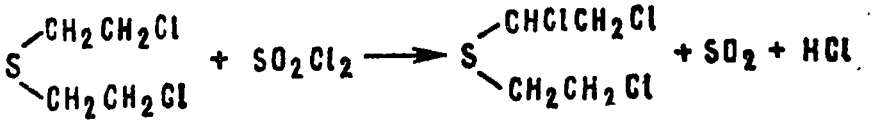
В неводных средах хлористый *бис*-(2-хлорэтил)хлорсульфоний стабилизируется по схеме:



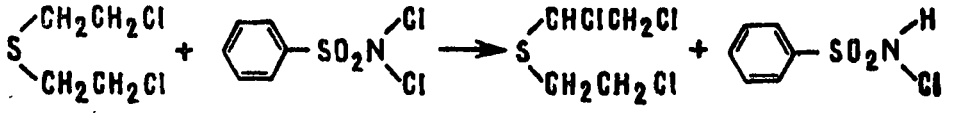
В избытке хлорирующего средства процесс на этом не останавливается. Образуются жидкие α,α,β,β′-тетрахлордиэтилсульфид, α,α,α′,β,β′-пентахлордиэтилсульфид и другие полихлорированные сульфиды. Все они склонны к элиминированию хлористого водорода, причем склонность эта тем сильнее, чем больше атомов хлора содержит молекула сульфида. Направления дегидрохлорирования ясны из схем реакций:



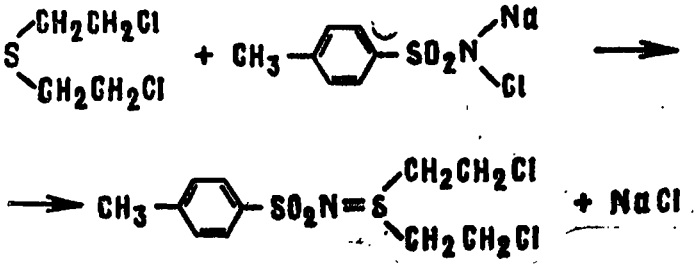
Процесс, описанный на примере хлора, применительно к хлористому сульфурилу в дихлорэтане может быть выражен уравнением:



Аналогично реагируют в неводных средах полихлорсодержащие N-хлорамиды арилсульфокислот, например:

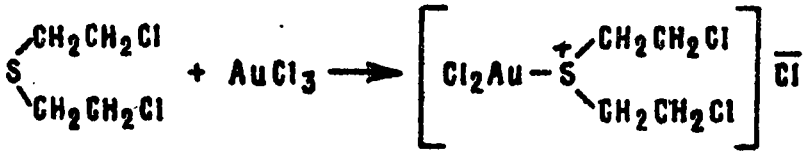


Водорастворимые соли N-монохлорамидов арилсульфокислот реагируют с HD иначе:



Реакция HD с монохлораминами в водном или водно-спиртовом растворе происходит быстро даже при низкой температуре, поэтому может использоваться для дегазации ОВ, в частности на кожных покровах.

Подобно другим сульфидам, HD способен присоединять к себе соли некоторых тяжелых металлов, например:

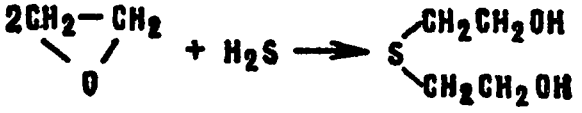


Многие из образующихся сульфониевых соединений имеют специфическую окраску, очень мало растворимы или практически нерастворимы в воде, поэтому реакции HD с хлоридами меди, цинка, титана, ртути, платины, золота находят применение для обнаружения и определения HD.

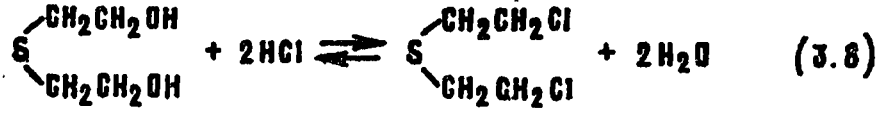
3.2.4. Способы получения

Известны три группы способов получения HD, различающиеся исходным углеводородным сырьем: синтезы на основе окиси этилена, этилена и хлористого винила.

Окись этилена превращают в HD в две стадии. Сначала присоединением к ней сероводорода при температуре 80° С получают тиодигликоль:



В результате обработки тиодигликоля хлористым водородом при температуре выше 50° С образуется целевое отравляющее вещество:

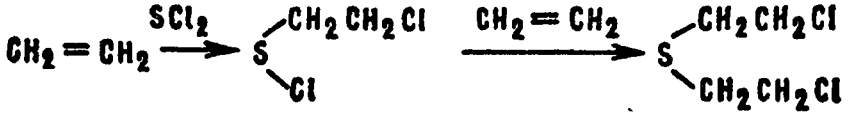


(3.8)

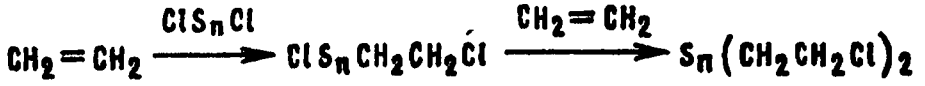
После вакуумной дистилляции и очистки получают HD 95% чистоты с выходом до 90%. Способ был разработан в 1886 г. В. Майером (Германия) и получил название «способа Майера». С некоторым усовершенство-

ванием он лежал в основе промышленного производства β,β′-дихлордиэтилсульфида в Германии в период первой и второй мировых войн.

Получение β,β′-дихлордиэтилсульфида из этилена и хлоридов серы разрабатывалось в годы первой мировой войны и после ее окончания в Англии, Франции, США и известно в нескольких вариантах. Основной процесс описывается схемой:



Дихлористая сера обычно существует не в виде чистого соединения, а загрязнена находящимися с ней в равновесии дихлорполисульфидами (S_2Cl_2, S_3Cl_2, S_5Cl_2), серой, хлором. Все хлориды серы реагируют с этиленом подобно дихлористой сере, но при этом образуются β,β′-дихлордиэтилполисульфиды:



Находящийся в реакционной среде свободный хлор частично хлорирует целевой продукт, превращая его в полихлорированные сульфиды.

В зависимости от состава хлоридов серы, температуры реакции (на разных заводах процесс осуществляют при температурах от 0 до 80° С), соотношения реагентов и наличия растворителей выход β,β′-дихлордиэтилсульфида составляет 50—80%.

Перед началом второй мировой войны в США был разработан способ получения HD распылением дихлористой серы в избытке этилена при 50—80° С. Образующееся техническое вещество, содержащее до 30% примесей, промывают водой, сушат, перегоняют в вакууме и получают 95—98% HD. Один из вариантов этого способа был реализован в Германии в годы войны.

В послевоенное время в США запатентованы фотосинтезы HD из хлористого винила, достоинством которых являются высокие скорости реакции при комнатной температуре. Хлористый винил реагирует с сероводородом в присутствии органических перекисей при ультрафиолетовом облучении, образуя β,β′-дихлордиэтилсуль-

фид с выходом 75% в течение 10 мин при температуре 15—25° С:

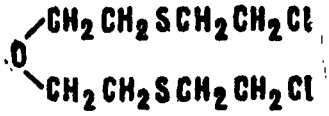
$$2CH_2{=}CHCl + H_2S \longrightarrow S(CH_2CH_2Cl)_2$$

Если вместо сероводорода использовать 2-хлорэтилмеркаптан, то выход в лабораторных условиях близок к количественному:

$$CH_2{=}CHCl + HSCH_2CH_2Cl \longrightarrow S(CH_2CH_2Cl)_2$$

Эту реакцию катализируют диалкилдисульфиды, в частности диамилдисульфид. Фотосинтезы осуществляют в растворах бензола или метилового спирта.

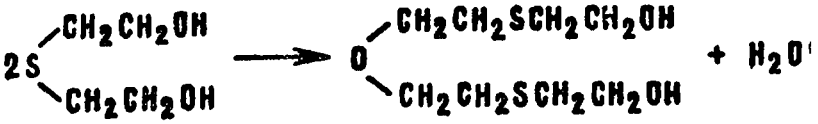
Иприт, полученный любым способом, непригоден для применения при отрицательных температурах, поэтому в армиях капиталистических государств разрабатываются низкозамерзающие тактические смеси различного состава. В армии США основной из них является смесь HT, содержащая 60% HD и 40% β,β′-*бис*-(2-хлорэтилтио)-диэтилового эфира



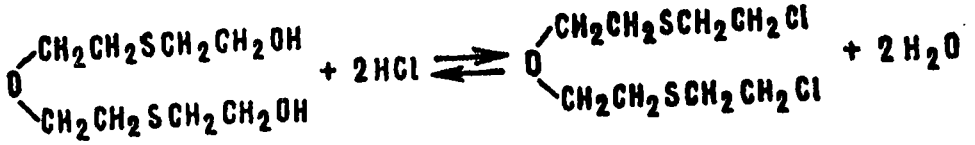
который имеет тривиальное название «кислородного иприта» и маркируется в армии США буквой T (в бывшей фашистской Германии он имел название O-Lost).

Кислородный иприт представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с плотностью 1,2311 г/см^3; практически нерастворим в воде, но хорошо растворяется в бензоле и ацетоне. Температура кипения выше 320° С, поэтому летучесть соединения мала: максимальная концентрация его пара в воздухе при температуре 25° С составляет $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Кислородный иприт замерзает при температуре 10° С, но смесь HT имеет температуру затвердевания около минус 25° С. По кожно-нарывному действию кислородный иприт в 3,5 раза сильнее HD при аналогичных с ним химических свойствах: ICt_{50} 0,05 мг · мин/л.

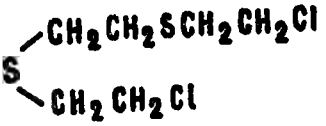
Тактическую смесь HT получают в результате обработки тиодигликоля избытком хлористого водорода при температуре 110° С. В этом случае часть тиодигликоля конденсируется с отщеплением воды:



Образовавшийся β,β′-*бис*-(2-оксиэтилтио)-диэтиловый эфир реагирует с хлористым водородом аналогично тиодигликолю:

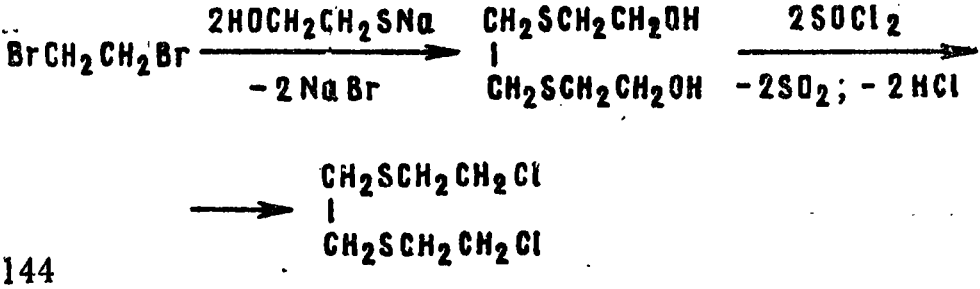


Тактическая смесь HQ содержит в качестве добавки к иприту 1,2-*бис*-(β-хлорэтилтио)этан

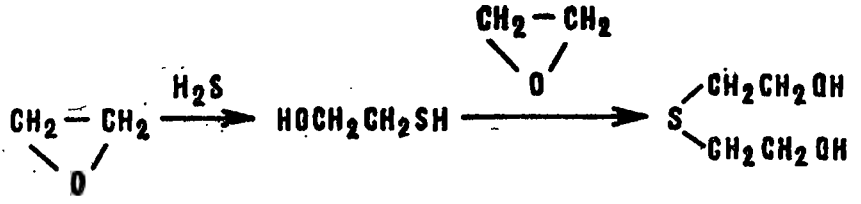


(«полуторный иприт» или агент Q). Это кристаллическое вещество, плохо растворяющееся в воде, температура кипения выше 300° С, максимальная концентрация пара при температуре 25° С 0,0004 мг/л, температура плавления 56,5° С. По химическим свойствам Q аналогичен иприту, но вступает в реакции медленнее. По кожно-нарывному действию он в 5 раз превосходит иприт. При значении *Ст* 0,04 мг · мин/л достигается 50% вывод из строя живой силы вследствие слепоты и явных поражений кожи. Вещество Q в аэрозольном состоянии при значении *Ст* 0,2 мг · мин/л вызывает смертельные поражения.

Полуторный иприт получают из дибромэтана и β-оксиэтилмеркаптана или его натриевой соли через 1,2-*бис*-(β-оксиэтилтио)этан:



При получении иприта способом Майера можно не синтезировать полуторный иприт специально, а сразу нарабатывать смесь HQ. Для этого тиодигликоль получают из окиси этилена в несколько измененных условиях, с тем чтобы он содержал заданное количество промежуточного β-оксиэтилмеркаптана:



В результате обработки такой смеси хлористым водородом при температуре 90° С получают рецептуру HQ требуемого состава.

Нельзя исключать возможности добавления к иприту другого ОВ кожно-нарывного действия — люизита. Такая тактическая смесь по токсичности сравнима с индивидуальными ипритом и люизитом, но затвердевает при температуре около минус 30° С.

В целях увеличения стойкости иприта, усложнения работ по его дегазации и обеспечения возможности применения ОВ методом распыления с быстролетящих самолетов за рубежом изучают вязкие ипритные рецептуры. Их готовят путем растворения в HD или его низкозамерзающих тактических смесях 4—8% полиметилметакрилата с молекулярной массой 40 000—50 000. В ВВС США применяют, например, загуститель UCON 75-M-50 000, повышающий динамическую вязкость при температуре 10° С с 5,91 сП у чистого HD до 30—600 сП у загущенной рецептуры HD.

3.2.5. Защита от HD

По характеру поражающего действия HD и его тактические смеси относятся к группе ОВ смертельного действия, хотя и значительно уступают по токсичности ФОВ. Однако в иностранных армиях HD в последнее время высоко оценивается прежде всего как один из наиболее опасных инкапаситантов. В концентрациях, при которых, например, GB наносит смертельные поражения живой силе, HD надолго выводит ее из строя. При этом следует учесть, что благодаря относительно

продолжительному периоду скрытого действия HD, во время которого внешние признаки поражения отсутствуют, люди могут находиться в зараженной им атмосфере дольше, чем в атмосфере, содержащей быстродействующие ОВ.

Исходя из такой концепции, зарубежные специалисты считают оправданным применение HD (HT, HQ) путем достаточно продолжительных, не менее чем 15-минутных, артиллерийских химических налетов с целью быстрого создания боевой плотности заражения порядка 20 г/м^2. В таком случае живая сила получит поражения глаз и кожи парообразным ОВ, несмотря на его невысокую летучесть. Одновременно достигается изнурение живой силы. После испарения половины ОВ огневой налет может быть повторен. Подобная тактика применения HD особенно опасна с точки зрения защиты в жаркую погоду, при несильном ветре и высокой влажности воздуха.

Химические фугасы в снаряжении HD и тактическими смесями на его основе, а также авиационные химические средства поражения предназначаются главным образом для заражения на длительный срок тех участков местности и расположенных на ней объектов, на которых не предполагается вести активных боевых действий. Не исключается возможность заражения населенных пунктов и сооружений в глубоком тылу противника. Во всех случаях зараженные участки местности, объекты и сооружения потребуют дегазации.

Для защиты организма от поражающего действия HD необходимо исключить попадание в него отравляющего вещества. Противогаз надежно защищает органы дыхания и глаза. Для предотвращения местного и общего поражения через кожу необходима специальная защитная одежда, так как HD через 3 ч проникает через хлопчатобумажное обмундирование. Видимые капли или грубодисперсный аэрозоль HD, попавшие на кожу и одежду, необходимо удалить тампоном и обработать эти места раствором из индивидуального противохимического пакета или растворами солей N-монохлорамидов арилсульфокислот (ДТ-1).

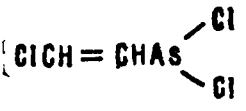
Для разложения HD (HT, HQ) на местности и различных поверхностях пригодны любые средства окисляющего и хлорирующего действия, если они сами не повреждают дегазируемые объекты. Для дегазации можно применять водные растворы гипохлорита натрия,

суспензии или растворы гипохлорита кальция и его солей, хлорную известь. Металлические и деревянные поверхности могут быть обработаны растворами полихлорсодержащих N-хлорамидов арилсульфокислот (ДТ-2, ДТ-6 и им подобных) в дихлорэтане, а также щелочных алкоголятов алифатических спиртов, эфиро- или аминоспиртов в различных растворителях. Последние пригодны и для дегазации HD на кожных покровах.

3.3. ДРУГИЕ ВЕЩЕСТВА КОЖНО-НАРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Из группы ОВ кожно-нарывного действия на вооружении иностранных армий состоят только иприт и рецептуры на его основе. В то же время другими представителями ОВ кожно-нарывного действия являются люизит и азотистые иприты. Люизит может использоваться в смеси с ипритом, а вещества HN-1, HN-2, HN-3 представляют потенциальную опасность как диверсионные яды.

3.3.1. Вещество L



Мол. масса 207,32

Химические названия: β-хлорвинилдихлорарсин; 2-хлорэтенилдихлорарсин; β-хлорвиниларсиндихлорид.

Условные названия и шифры: люизит; Lewisit (Германия); Lewisite, α-Lewisite, Lewisite A, M-1 (в годы второй мировой войны), L (США).

Соединение впервые было получено в неочищенном виде в 1904 г. Ю. Ньюландом (США), который тогда же обратил внимание на его токсические свойства. Чистый β-хлорвинилдихлорарсин выделен и охарактеризован в США ориентировочно в 1917 г., а годом позже был принят на вооружение американской армии, однако боевой проверки не прошел. Своим условным названием люизит обязан американскому химику У. Ли Льюису, которому в США приписывают приоритет открытия этого вещества. На самом деле в годы первой мировой войны исследования β-хлорвинилдихлорарсина проводились независимо друг от друга в США (У. Льюис), Великобритании (С. Грин, Т. Прайс) и Германии (Г. Виланд).

Военные специалисты США возлагали на люизит большие надежды в связи с тем, что это ОВ, обладая сравнимым по силе с ипритом кожно-нарывным действием, не имеет периода скрытого действия. По кожно-резорбтивной токсичности он в три раза превосходит

иприт. Кроме того, технический продукт, полученный в США, вызывал достаточно сильное раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. В дальнейшем было установлено, что чистый β-хлорвинилдихлорарсин (так называемый α-люизит или люизит А) раздражающим действием почти не обладает. Раздражающее действие оказывают примеси, особенно бис-(β-хлорвинил)-хлорарсин $(ClCH{=}CH)_2AsCl$ (β-люизит или люизит В). Однако последний уступает α-люизиту в общеядовитом и кожно-нарывном действии.

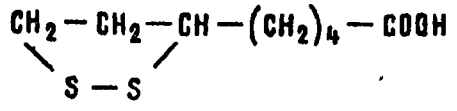
В годы второй мировой войны люизит производился в США предприятиями всех химических арсеналов — Эджвуда, Пайн-Блаффа, Хантсвилла и Денвера, но еще до окончания войны он был снят с вооружения армии в связи с недостаточно высокой боевой эффективностью по сравнению с ипритом. Однако он может использоваться в качестве добавки к иприту, понижающей температуру замерзания последнего. Кроме того, не исключено, что дешевизна и простота получения люизита могут стимулировать его получение странами с относительно слабо развитой химической промышленностью.

Люизит обладает **общеядовитым и кожно-нарывным действием** при любом пути воздействия на организм и независимо от вида боевого состояния. Техническому ОВ присуще, кроме того, раздражающее действие.

Общеядовитое действие люизита обусловлено его способностью нарушать внутриклеточный углеводный обмен. При рассмотрении токсических свойств HD упоминалось, что в клетках всех органов и тканей осуществляется последовательное бескислородное расщепление глюкозы через глюкозо-6-фосфат до пировиноградной кислоты. Последняя подвергается окислительному декарбоксилированию по схеме:

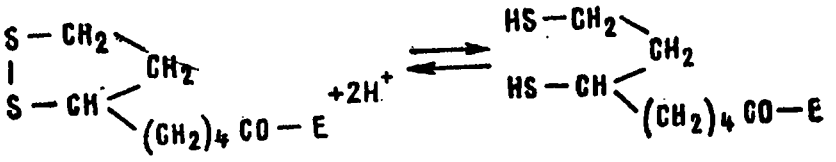
$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}COOH + H_2O \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + CO_2 + 2H^+ \qquad (3.9)$$

Этот процесс осуществляется в присутствии пируватдегидрогеназной ферментной системы, объединяющей несколько ферментов и коферментов. Одним из коферментов (небелковых простетических групп) является липоевая кислота:

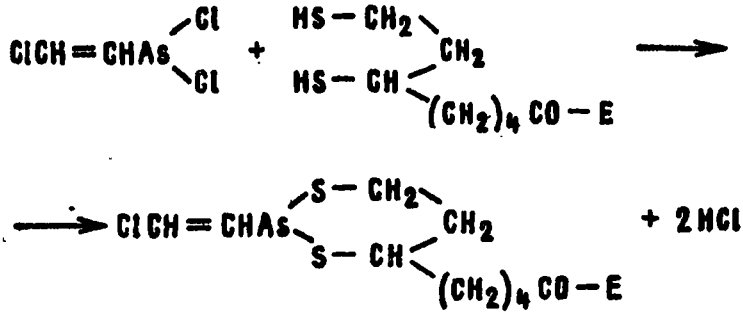


Она связана с апоферментом (белковой частью двухкомпонентного фермента пируватоксидазы) и в процес-

се катализа (реакция 3.9) превращается то в окисленную (дисульфидную), то в восстановленную (с двумя меркаптогруппами) форму:

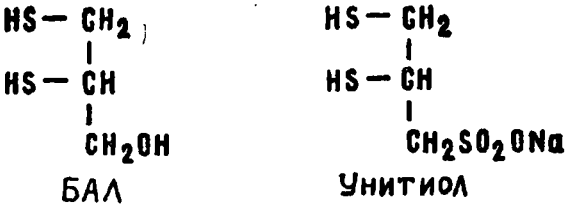


Люизит взаимодействует с меркаптогруппами дигидролипоевой кислоты и таким образом исключает фермент из участия в окислительно-восстановительных процессах:



В итоге нарушается энергоснабжение всех органов и тканей организма. Местное действие люизита обусловлено ацилированием белков кожных покровов и тканей.

Склонность люизита к образованию циклических арсинсульфидов позволила создать средства для профилактики и лечения поражений этим ОВ. К ним относятся 2, 3-димеркаптопропанол (БАЛ) и натриевая соль 2, 3-димеркаптопропансульфокислоты (Унитиол):



Они применяются в виде растворов и мазей и способны не только предотвращать реакцию люизита с пируватоксидазой, но и реактивировать угнетенный фермент.

Люизит в отличие от HD почти не имеет периода скрытого действия; признаки поражения им проявляются уже через 2—5 мин после попадания в организм. Тяжесть поражения зависит от дозы или времени пребывания в зараженной люизитом атмосфере.

При вдыхании пара или аэрозоля люизита прежде всего поражаются верхние дыхательные пути, что проявляется после короткого периода скрытого действия в виде кашля, чихания, выделений из носа. При легких отравлениях эти явления проходят через несколько часов, при тяжелых — продолжаются несколько суток. Тяжелые отравления сопровождаются тошнотой, головными болями, потерей голоса, рвотой, общим недомоганием. В последующем развивается бронхопневмония. Одышка, спазмы в груди — признаки очень тяжелого отравления, которое может быть смертельным. Признаками приближающегося смертельного исхода являются судороги и параличи. Относительная токсичность при ингаляции $LC\tau_{50}$ 1,3 мг · мин/л.

Очень чувствительны к люизиту глаза. Попадание в глаза капель ОВ приводит к потере зрения через 7—10 сут. Пребывание в течение 15 мин в атмосфере с концентрацией люизита 0,01 мг/л приводит к покраснению глаз и отеку век. При более высоких значениях $C\tau$ ощущаются жжение в глазах, слезотечение, светобоязнь, спазмы век.

Парообразный люизит действует и на кожу. При $C\tau$ 1,2 мг · мин/л кожа краснеет и отекает, при $C\tau$ 1,3 мг × × мин/л появляются мелкие пузыри.

Действие жидкого люизита на кожу ощущается почти сразу же после контакта с ним. При плотности заражения 0,05—0,1 мг/см² происходит покраснение кожи; плотность заражения 0,2 мг/см² неизбежно приводит к образованию пузырей. Смертельная кожно-резорбтивная токсодоза для человека LD_{50} 20 мг/кг.

При попадании люизита в желудочно-кишечный тракт возникают обильное слюнотечение и рвота, сопровождающаяся коликообразными болями. В дальнейшем появляется кровавый понос, кровяное давление падает, развиваются явления поражения внутренних органов (почек, печени, селезенки). Смертельная доза при пероральном поступлении LD_{50} 5—10 мг/кг.

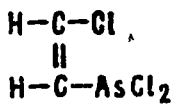
Чистый β-хлорвинилдихлорарсин представляет собой бесцветную жидкость, почти не имеющую запаха. Со временем он приобретает фиолетовую или темно-

красную окраску. Однако обычно получают технический продукт, который не является индивидуальным веществом, а помимо β-хлорвинилдихлорарсина (α-люизита) содержит *бис*-(β-хлорвинил)-хлорарсин (β-люизит) и треххлористый мышьяк. В свою очередь, α-люизит существует в форме двух пространственных изомеров, различающихся физическими свойствами (табл. 3.1):

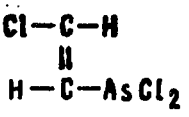
Таблица 3.1

Физические свойства изомеров α-люизита

Константа	*Цис*-изомер	*Транс*-изомер
ρ^{20}, г/см³	1,8598	1,8793
$t_к$, °С	169,8	196,6
$P^{25}_{нас}$, мм рт. ст.	1,562	0,4
C^{20}_{max}, мг/л	2,3	4,5
$t_{пл}$, °С	Минус 44,7	Минус 2,4



Цис-α-люизит



Транс-α-люизит

Наиболее токсичным в смеси является *транс*-α-люизит, который в основном и образуется при получении ОВ. *Цис*-изомер возникает при нагревании или ультрафиолетовом облучении *транс*-изомера, поэтому большинство физических констант технического люизита совпадают или близки по значению соответствующим константам *транс*-α-люизита.

Технический люизит представляет собой темно-бурую маслянистую жидкость со своеобразным запахом, напоминающим запах листьев герани. Плотность его 1,88 г/см³ при температуре 20° С; плотность пара по воздуху 7,2; растворимость в воде при температуре 20° С около 0,05%; хорошо растворим в органических растворителях, жирах, маслах. Он смешивается со многими ОВ и сам растворяет их, поэтому может использоваться в качестве компонента тактических смесей. В

различные материалы люизит проникает быстрее иприта.

Температура кипения около 190° С (с разложением). Давление насыщенного пара при температуре 20° С 0,39 мм рт. ст., максимальная концентрация пара в воздухе 4,41 мг/л. Температура замерзания определяется степенью очистки и составляет от минус 10 до минус 15° С.

Основной компонент технического люизита — α-люизит. Он является дихлорангидридом ненасыщенной β-хлорвиниларсонистой кислоты, т. е. содержит подвижные ангидридные атомы хлора, трехвалентный мышьяк, достаточно непрочную мышьяк-углеродную связь и кратную связь. Такое строение обусловливает сравнительно высокую реакционную способность α-люизита, который склонен к разнообразным химическим превращениям. Одна группа его химических реакций обусловлена замещением атомов хлора, связанных с мышьяком, на другие остатки, другая группа связана с окислением мышьяка, третья — затрагивает мышьяк-углеродную связь. Встречаются, кроме того, химические превращения, обусловленные специфическим строением α-люизита.

Люизит неустойчив к гидролизу. Вода уже при комнатной температуре быстро взаимодействует с ним с образованием окиси β-хлорвиниларсина:

$$ClCH=CHAsCl_2 + H_2O \rightleftarrows ClCH=CHAs=O + 2HCl$$

Реакция обратима. Образующаяся окись представляет собой твердое, мало растворимое в воде вещество; по токсичности оно не уступает люизиту, но только в случае попадания внутрь организма.

Взаимодействие люизита с основаниями и щелочами зависит как от их силы и концентрации, так и от строения ОВ. Слабые основания только нейтрализуют выделяющийся хлористый водород и, смещая равновесие процесса вправо, ускоряют гидролиз. Достаточно применить разбавленный водный раствор аммиака, чтобы полностью превратить люизит в окись β-хлорвиниларсина. Водные 18—20% растворы щелочей полностью разлагают молекулу люизита. При этом *транс*-изомер α-люизита при комнатной температуре деструктируется с выделением ацетилена:

$$ClCH=CHAsCl_2 + 6NaOH \longrightarrow CH\equiv CH + Na_3AsO_3 + 3NaCl + 3H_2O$$

Цис-изомер α-люизита реагирует несколько иначе. При действии разбавленных растворов щелочей он превращается в соль (реакция 3.10), при действии концентрированных растворов щелочей быстро разрушается с выделением хлористого винила (реакция 3.11):

$$ClCH=CHAsCl_2 + 4NaOH \longrightarrow ClCH=CHAs(ONa)_2 + 2NaCl + 2H_2O \quad (3.10)$$

$$ClCH=CHAsCl_2 + 5NaOH \longrightarrow ClCH=CH_2 + Na_3AsO_3 + 2NaCl + 2H_2O \quad (3.11)$$

При температуре выше 40° С концентрированные щелочи разрушают *цис*-α-люизит, подобно *транс*-изомеру, с выделением ацетилена. Так же действует сульфид натрия в водных растворах:

$$2ClCH=CHAsCl_2 + 3Na_2S \longrightarrow 2CH\equiv CH + As_2S_3 + 6NaCl$$

β-Люизит разлагается щелочами только при нагревании.

Легкость гидролиза ограничивает возможность применения люизита в сырую погоду, снижает его стойкость и явилась одной из причин отказа от него как от индивидуального отравляющего вещества. Реакции люизита с растворами щелочей применимы для целей его дегазации и индикации.

В водной и водно-спиртовой среде люизит легко взаимодействует с сероводородом с образованием твердого, малорастворимого β-хлорвиниларсинсульфида, обладающего раздражающим действием:

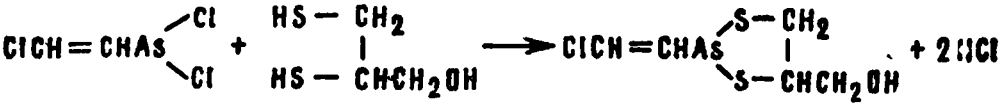
$$ClCH=CHAsCl_2 + H_2S \longrightarrow ClCH=CHAs=S + 2HCl$$

Аналогично реагируют с ним меркаптаны:

$$ClCH=CHAsCl_2 + 2HSR \longrightarrow ClCH=CHAs(SR)_2 + 2HCl$$

Особенно легко происходят эти реакции в случае тиолов с двумя близко расположенными меркаптогруп-

пами, так как при этом образуются устойчивые пятишестичленные гетероциклы, например:



Люизит очень легко окисляется любыми окислителями (йодом, перекисью водорода, гипохлоритами, хлораминами, азотной кислотой, перманганатами, хроматами) с образованием β-хлорвиниларсоновой кислоты, не обладающей кожно-нарывным действием:

$$ClCH=CHAsCl_2+[O]+2H_2O \longrightarrow ClCH=CHAs(O)(OH)_2+2HCl$$

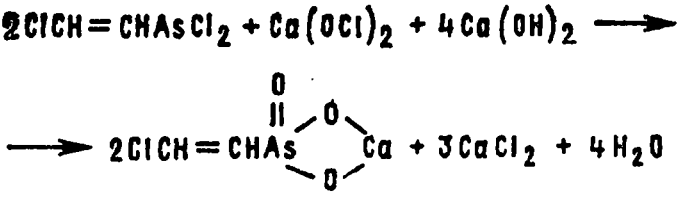
При хлорировании люизита в безводной среде сначала образуется неустойчивый β-хлорвинилтетрахлорарсин, который затем разлагается с разрывом мышьяк—углеродной связи:

$$ClCH=CHAsCl_2 \xrightarrow{Cl_2} ClCH=CHAsCl_4 \longrightarrow ClCH=CHCl+AsCl_3$$

В водных растворах β-хлорвинилтетрахлорарсин гидролизуется:

$$ClCH=CHAsCl_4+3H_2O \longrightarrow ClCH=CHAs(O)(OH)_2+4HCl$$

Гипохлориты щелочных и щелочноземельных металлов энергично разлагают люизит как в водной среде, так и в сухом виде, например:



В данной реакции последовательно идут щелочной гидролиз, окисление люизита и солеобразование. Реакция используется для дегазации люизита.

Среди недостатков α-люизита как ОВ была обнаружена его склонность к обратимым превращениям при нагревании в β-люизит и сильно пахнущий листьями герани *трис*-(β-хлорвинил)-арсин (γ-люизит):

$$2ClCH=CHAsCl_2 \rightleftarrows (ClCH=CH)_2AsCl + AsCl_3$$

$$(ClCH=CH)_2AsCl \rightleftarrows (ClCH=CH)_3As + AsCl_3$$

Признаки разложения заметны уже при кратковременном нагревании люизита до температуры 200° С и при взрыве снаряженных им боеприпасов. Длительное нагревание люизита приводит к более глубоким превращениям.

Люизит получают взаимодействием треххлористого мышьяка с ацетиленом в присутствии катализаторов — хлоридов металлов ($AlCl_3$, $HgCl_2$, $CuCl_2$):

$$AsCl_3 + CH \equiv CH \longrightarrow ClCH=CHAsCl_2$$

Побочно образуется β-люизит:

$$ClCH=CHAsCl_2 + CH \equiv CH \longrightarrow (ClCH=CH)_2AsCl$$

После отделения от катализатора и очистки остаются 85—90% α-люизит преимущественно в форме *транс*-изомера, содержащий до 10% β-люизита, следы γ-люизита и некоторое количество треххлористого мышьяка. Выход примерно 90%.

Защита от поражающего действия люизита достигается применением противогаза и специальной защитной одежды. Разложение ОВ на кожных покровах и одежде осуществляется обработкой зараженных участков раствором из индивидуального противохимического пакета, растворами ДТ-1, аммиака или перекиси водорода.

Для дегазации люизита пригодны те же средства, что и для дегазации иприта. Дополнительно можно применять растворы аммиака и щелочей, различные окислители.

Лечение пораженных обеспечивается меркаптосодержащими антидотами типа БАЛ, Унитиол.

3.3.2. Вещества HN-1, HN-2, HN-3

β-Хлорзамещенные амины общей формулы $RN(CH_2 \rightarrow \rightarrow CH_2Cl)_2$, где в качестве R могут быть самые различные органические радикалы, объединены названием «азотис-

тые иприты». Наиболее токсичными среди них оказались *трис*-(β-хлорэтил)-амин (HN-3), N-метил-N,N-*бис*-(β-хлорэтил)-амин (HN-2) и N-этил-N,N-*бис*-(β-хлорэтил)-амин (HN-1). HN-3 во время второй мировой войны состоял на вооружении фашистской Германии и с октября 1938 г. производился в промышленном масштабе в г. Аммендорфе. К концу войны Германия располагала около 2 тыс. т этого ОВ. HN-2 состоял на вооружении армий США и Великобритании.

Азотистые иприты обладают кожно-нарывным и общеядовитым действием, близким по признакам с действием иприта. Смертельная доза при кожной резорбции LD_{50} 10—20 мг/кг. Относительная ингаляционная токсичность и некоторые физические свойства азотистых ипритов приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Токсические и физические свойства азотистых ипритов

Шифр ОВ	$LC^{т}_{50}$, мг · мин/л	$t_{к}$, °С (с разложением)	C^{25}_{max}, мг/л	$t_{пл}$, °С	ρ^{25}, г/см³
HN-3	1,5	230—235	0,12	Минус 4	1,23
HN-2	3	180	3,58	Минус 60	1,12
HN-1	1,5	195—200	2,29	Минус 34	1,09

По внешнему виду это маслянистые жидкости без цвета и запаха; технические вещества имеют желто-коричневую окраску и запах свежей рыбы. Они очень плохо растворяются в воде (0,02—0,05% при температуре 20° С) и хорошо — в органических растворителях.

Азотистые иприты образуют водорастворимые соли с минеральными кислотами, не уступающие по токсичности самим отравляющим веществам. Это создает опасность применения их в качестве диверсионных ядов для заражения непроточных источников воды. Сильные окислители (дымящая азотная кислота, хромовая смесь, надкислоты) превращают азотистые иприты в соответствующие N-окиси. Хлорирующие агенты типа щелочных гипохлоритов, гексахлормеламина вызывают дезалкилирование, а иногда и более глубокое разложение азоти-

стых ипритов с образованием нетоксичных веществ, например:

$$N(CH_2CH_2Cl)_3 + \bar{O}Cl \longrightarrow ClN(CH_2CH_2Cl)_2 + ClCH_2CH=O$$

$$ClN(CH_2CH_2Cl)_2 + 2HCl \longrightarrow \left[H_2N(CH_2CH_2Cl)_2\right]^+Cl^- + Cl_2$$

Азотистые иприты медленно гидролизуются водой с замещением атомов хлора на оксигруппы. В щелочной среде гидролиз происходит быстро, конечные продукты его нетоксичны:

$$RN(CH_2CH_2Cl)_2 + 2NaOH \longrightarrow RN(CH_2CH_2OH)_2 + 2NaCl$$

Защита от азотистых ипритов аналогична защите от иприта.

Глава 4

ОТРАВЛЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА ОБЩЕЯДОВИТОГО ДЕЙСТВИЯ

4.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Данная группа ОВ объединяет химические соединения, весьма разнообразные как по своему физиологическому действию, так и по химическому строению. Все они являются быстродействующими летучими веществами, вызывающими гибель человека и животных в результате остановки дыхания. Общим для них является то, что они не оказывают местного действия на органы и ткани, через которые проникают в организм.

Наибольшее значение в качестве потенциальных ОВ общеядовитого действия имеют агенты АС (синильная кислота) и СК (хлорциан). Определенную опасность из-за своей высокой токсичности представляют гидриды мышьяка и фосфора, окись углерода, карбонилы металлов.

4.2. ВЕЩЕСТВО АС

$HC \equiv N$ Мол. масса 27,03

Химические названия: цианистый водород; цианистоводородная кислота; синильная кислота.

Условные названия и шифры: АС (США); VN (Великобритания); Forestite (Франция).

Синильная кислота впервые получена в 1782 г. К. Шееле (Швеция). В качестве отравляющего вещества впервые она была применена в 1916 г. французскими войсками. Всего до конца первой мировой войны французская армия применила около 4 тыс. т синильной кислоты, но ожидаемого боевого эффекта ие достигла из-за несовершенства средств применения. Безуспешным было и применение так-

тических смесей на ее основе: французских венсенита (50% HCN, 30% $AsCl_3$, 15% $SnCl_4$ и 5% $CHCl_3$) и манганита (50% HCN и 50% $AsCl_3$), британской смеси IL (HCN — $CHCl_3$, 1 : 1) и смесей синильной кислоты с хлорцианом.

К началу второй мировой войны в ряде иностранных армий были разработаны более совершенные средства боевого применения этого ОВ, позволяющие создавать в приземном слое атмосферы концентрации пара синильной кислоты, которые могут вызвать гибель незащищенной живой силы в течение нескольких секунд. Усовершенствование противогазов, а также появление фосфорорганических ОВ снизили военное значение синильной кислоты. Тем не менее ее и в настоящее время следует относить к потенциальным боевым отравляющим веществам в связи с широкомасштабным производством во всех индустриально развитых странах для мирных целей.

Основными областями потребления синильной кислоты являются производства метакрилатов, перерабатываемых в так называемое органическое стекло, акрилонитрила (исходного вещества для синтеза бутадиен-нитрильных каучуков и выработки волокна орлон или нитрон), цианидов, потребляемых промышленностью пестицидов (гербицидов и средств борьбы с вредителями сельского хозяйства). Все более возрастающее количество синильной кислоты перерабатывается в аминокислоты, детергенты, комплексообразователи для металлургической промышленности. Сама синильная кислота используется как фумигант для окуривания цитрусовых и оливковых деревьев, а также для уничтожения насекомых и грызунов в зернохранилищах, на железнодорожных складах, на морских судах. Ежегодное производство синильной кислоты в капиталистических странах превышает 300 тыс. т, из них приблизительно 200 тыс. т приходится на США.

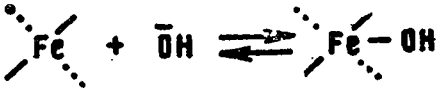
В вооруженных силах США синильной кислотой снаряжены 1000-фн авиационные химические бомбы взрывного принципа действия, относящиеся по табельности к группе С. Они кодируются одним зеленым кольцом и маркируются надписью «AC GAS».

4.2.1. Токсические свойства

Синильная кислота специфично действует на один из ферментов энзиматического блока, находящегося в мембранах митохондрий клеток и обеспечивающего тканевое дыхание. По химической сущности тканевое дыхание — это биологическое окисление продуктов ферментативного превращения глюкозы молекулярным кислородом, сопровождающееся выделением энергии. Последняя аккумулируется в форме АТФ. Молекулярный кислород поставляется из легких в клетки гемоглобином в виде комплексного соединения с ионом Fe^{2+}, содержащимся в геме гемоглобина:

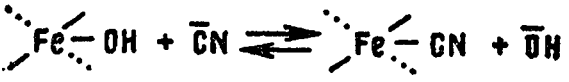
$$Hb(Fe^{2+}) + O_2 \rightleftharpoons Hb(Fe^{2+}) \cdot O_2$$

В состав энзиматического блока входят ферменты, обеспечивающие дегидрирование органического субстрата (дегидрогеназы), превращение отщепленного водорода в протоны путем отнятия у него электронов и активацию молекулы кислорода путем передачи ей этих электронов (цитохромы). Кислород получает электроны от последнего цитохрома A_3, который называется цитохромоксидазой. Это сложный белок с простетической группой в виде железопорфиринового кольца с ионом железа, последовательно изменяющим свою степень окисления от Fe^{2+} в F^{3+} и обратно:



Приняв электроны от предыдущих цитохромов, железо восстанавливается до Fe^{2+}, а после передачи их молекуле кислорода — окисляется в Fe^{3+}.

Синильная кислота вступает в реакцию обмена с простетической группой цитохромоксидазы, т. е. блокирует фермент в момент его перехода в окисленную форму:



В итоге ион Fe^{3+} теряет способность к восстановлению и активации молекул кислорода, поступающих кровотоком из легких. Клеточное дыхание прекращается на самом главном этапе — этапе усвоения кислорода клетками. При этом не нарушено ни поступление кислорода в кровь, ни перенос его гемоглобином к тканям. Артериальная кровь, насыщенная кислородом, переходит в вены, что выражается внешне в ярко-розовой окраске кожных покровов пораженного синильной кислотой.

Учитывая наличие цитохромоксидазы во всех клетках и ее важную роль в процессах биологического окисления, становится понятным универсальный характер действия синильной кислоты — подавление окислительных реакций во всех тканях организма. Наиболее ранним и определяющим исход отравления признаком является нарушение деятельности центральной нервной системы, высокочувствительной к кислородному голоданию. Кислородное голодание вызывает прежде всего гибель нервных клеток, что и определяет признаки пора-

жения синильной кислотой. Таким образом, тяжесть отравления зависит в первую очередь от степени угнетения тканевого дыхания мозга. При угнетении дыхания на 70% наступает смертельный исход, угнетение на 40—50% приводит к тяжелым отравлениям, последствия которых сказываются длительное время после контакта с ОВ.

Синильная кислота поражает организм при вдыхании ее пара, при приеме с водой и продуктами питания, путем резорбции через кожу, при попадании в кровь через раневые поверхности. Наибольшую опасность представляет вдыхание пара АС.

Тяжесть поражения при ингаляции в сильной степени зависит от концентрации и времени воздействия ОВ. Концентрация АС около 0,02 мг/л переносится организмом без последствий даже при 6-часовой экспозиции. При концентрации 0,04—0,05 мг/л и времени действия более часа возможны отравления легкой степени, признаками которых является ощущение запаха горького миндаля, металлический привкус во рту, царапание в горле. В последующем появляются головокружение, головная боль, нарушение координации движений.

При концентрации 0,12—0,15 мг/л и экспозиции 30—60 мин возникают отравления средней степени. К названным симптомам прибавляются ярко-розовая окраска слизистых оболочек и кожи лица, тошнота, рвота, учащение дыхания, боль и чувство стеснения в груди. Нарастает общая слабость, сознание угнетено, пораженный падает. На фоне поверхностного дыхания у него наблюдаются замедление сердцебиений и напряжение пульса, расширение зрачков глаз.

Тяжелые отравления (вдыхание в течение 5—10 мин воздуха с концентрацией ОВ 0,25—0,4 мг/л) сопровождаются судорогами с полной потерей сознания, сердечной аритмией, непроизвольной дефекацией. Затем развивается паралич, дыхание становится все реже и полностью останавливается. Деятельность сердца может продолжаться еще в течение 5—8 мин. Концентрации 0,42—0,5 мг/л уже при экспозиции 2—5 мин вызывают быструю смерть, а при более высоких концентрациях происходит молниеносное отравление: пораженный падает, теряет сознание и спустя несколько минут погибает.

В связи с сильной зависимостью степени поражения от концентрации ОВ и экспозиции, значения относитель-

ной ингаляционной токсичности для АС широко варьируют. При $C\tau$ выше 0,08 мг · мин/л неизбежны отравления той или иной степени тяжести. Усредненное значение $LC\tau_{50}$ 2 мг · мин/л, однако оно может изменяться от 1 мг · мин/л при низких значениях τ до 4—5 мг× ×мин/л, когда время воздействия ОВ превышает 30 мин.

Синильная кислота обладает кожно-резорбтивным действием в парообразном состоянии. Пребывание в течение 5—10 мин с надетым противогазом в зараженной атмосфере с концентрацией АС 0,7—1,2 мг/л или длительное пребывание при концентрации 0,5 мг/л опасно для жизни. Особенно опасно попадание на кожу жидкого ОВ.

Пероральная токсодоза АС для человека LD_{50} 1 мг/кг, что соответствует дозам 1,8 мг/кг для цианистого натрия и 2,4 мг/кг — для цианистого калия.

Возможны хронические отравления синильной кислотой, особенно лиц, связанных с получением, переработкой и использованием различных цианидов. Подобные отравления характеризуются потливостью рук, головокружением и головными болями, тошнотой, изжогой, общей слабостью. Нередки нарушения работы желудочно-кишечного тракта. Отмечаются также параличи и ослабление интеллекта.

Знание биохимического механизма токсичности АС позволило найти средства профилактики и терапии поражений. Возможны два подхода — обезвреживание поступившего в организм ОВ и предотвращение связывания цитохромоксидазы.

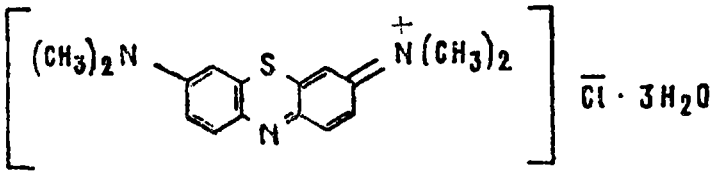
В крови среди геминовых пигментов имеется метгемоглобин, содержащий в геме ион трехвалентного железа (Fe^{3+}), который обозначают MHb (Fe^{3+}). Если увеличить его содержание, то можно перехватить синильную кислоту в кровяном русле на ее пути к цитохромоксидазе клеток. Эффективными метгемоглобинообразователями оказались соли и эфиры азотистой кислоты (нитриты), которые превращают в метгемоглобин (Fe^{3+}) часть гемоглобина (Fe^{2+}). Синильная кислота реагирует с метгемоглобином, превращаясь в так называемый цианметгемоглобин:

$$MHb(Fe^{3+}) \cdot HCN \rightleftharpoons MHb(Fe^{3+}) + HCN$$

При достаточно высокой концентрации метгемоглобина (Fe^{3+}) в крови в реакцию с ним вступит не только ОВ, растворенное в плазме крови, но и уже связанное с цитохромоксидазой, в итоге активность фермента будет восстановлена.

Понятно, что метгемоглобин (Fe^{3+}) неспособен присоединять кислород и участвовать в переносе его из легких к тканям. Поэтому при использовании метгемоглобинообразователей необходимо соблюдать осторожность, не допуская превращения гемоглобина в метгемоглобин более чем на 30%. В противном случае могут наблюдаться явления, сходные с картиной отравления окисью углерода.

В качестве метгемоглобинообразователей, вводимых в организм подкожно или внутривенно в виде растворов, можно использовать нитрит натрия $NaNO_2$, некоторые аминофенолы (например, *n*-диметиламинофенол), а также краситель метиленовый синий (метиленовую синь):



Летучие эфиры азотистой кислоты амилнитрит $C_5H_{11}ONO$ и пропилнитрит C_3H_7ONO вводятся в организм ингаляционно.

Для обезвреживания АС возможно использование веществ, легко реагирующих с ним с образованием неядовитых продуктов: коллоидную серу и тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, превращающие цианиды в нетоксичную роданистоводородную кислоту, например:

$$HCN + S \longrightarrow HSCN \qquad (4.1)$$

$$HCN + Na_2S_2O_3 \longrightarrow HSCN + Na_2SO_3 \qquad (4.2)$$

Скорость этих реакций невысока, поэтому лучше применять серосодержащие вещества в сочетании с другими антидотами. Так, в случае связывания АС метгемоглобином образующийся цианметгемоглобин со временем диссоциирует:

$$МНb(Fe^{3+})\cdot HCN \rightleftharpoons МНb(Fe^{3+}) + HCN$$

Для выведения из организма этого постепенно выделяющегося яда вполне пригодны сера или тиосульфаты.

В качестве профилактических и лечебных средств при отравлениях АС и цианидами используют некоторые альдегиды и кетоны, легко присоединяющие синильную кислоту к своим карбонильным группам. Наиболее известны среди них глюкоза (реакция 4.3) и диоксиацетон (реакция 4.4):

$$CH_2OH(CHOH)_4CH{=}O + HCN \longrightarrow CH_2OH(CHOH)_4CH(OH)CN \qquad (4.3)$$

$$HOCH_2C(=O)CH_2OH + HCN \longrightarrow HOCH_2C(OH)(CN)CH_2OH \qquad (4.4)$$

Защитное действие глюкозы помимо ее способности связывать синильную кислоту, находящуюся в крови, обусловлено ее стимулирующим действием на внутритканевое дыхание и сердечно-сосудистую деятельность.

Антидотное действие присуще также глутамату и особенно глюконату кобальта, образующим с АС не склонное к диссоциации комплексное соединение.

4.2.2. Физические свойства

Синильная кислота представляет собой бесцветную, прозрачную и очень подвижную жидкость со своеобразным запахом, в малых концентрациях напоминающим запах горького миндаля. Плотность жидкого ОВ при температуре 20° С 0,6894 г/см^3, плотность пара по воздуху 0,947.

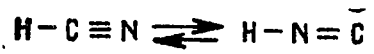
Синильная кислота во всех соотношениях смешивается с водой и растворяется в большинстве органических растворителей, за исключением перфторуглеводородов и минеральных масел.

Температура кипения 25,7° С, давление насыщенного пара 612 мм рт. ст. при температуре 20° С, максимальная концентрация при этой температуре 873 мг/л. При минус 13,3° С безводная синильная кислота затвердевает.

Парообразная синильная кислота легко сорбируется резинотехническими изделиями, шерстяными, текстильными и кожаными материалами, соломой, при этом масса поглощенного ОВ составляет 0,013—0,1% от массы пористого материала. При проветривании десорбируется лишь около 75% поглощенной синильной кислоты. Соединение легко проникает в пористые строительные материалы, изделия из дерева, через неповрежденную яичную скорлупу, адсорбируется многими пищевыми продуктами.

4.2.3. Химические свойства

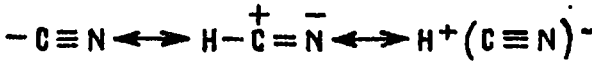
Синильная кислота существует в двух таутомерных формах — нитрильной и изонитрильной:



В обычных условиях в ней содержится 99—99,5% нитрила муравьиной кислоты и 0,5—1% более ядовитого изонитрила.

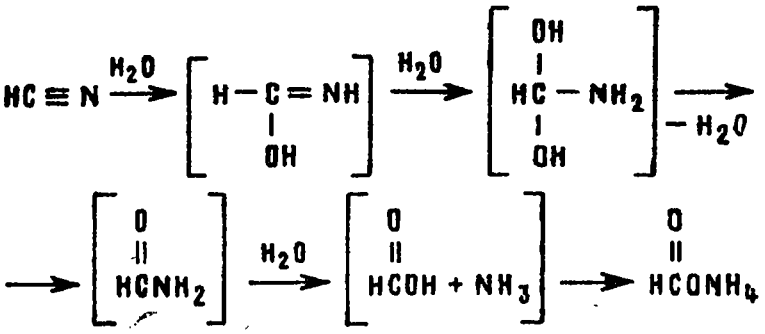
Синильная кислота является простейшим представителем класса нитрилов, химические свойства которых определяются в основном полярной группой —C≡N с частичным положительным зарядом на атоме углерода и частичным отрицательным зарядом на азоте. Некоторые особенности ее свойств обусловлены тем, что атом углерода соединен не с углеводородным радикалом, как у всех нитрилов, а с атомом водорода.

Электронное строение синильной кислоты



обусловливает возможность реакций двух типов — присоединения по тройной связи углерод—азот и с предварительной диссоциацией на протон и циан-ион.

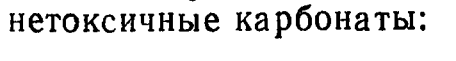
К реакциям АС с раскрытием тройной связи относится, в частности, гидролиз. При взаимодействии с водой синильная кислота очень медленно гидролизуется сначала до формамида, который затем превращается в аммониевую соль муравьиной кислоты:



Скорость гидролиза возрастает в присутствии сильных кислот и оснований. Так, в 90% серной кислоте при температуре 90° С синильная кислота количественно гидролизуется до нетоксичной муравьиной кислоты и сульфата аммония. При комнатной температуре и концентрации серной кислоты ниже 70% реакция не происходит.

Водными растворами аммиака, имеющими pH $\geqslant$ 10, АС гидролизуется до формиата аммония. В менее основных растворах она полимеризуется. Аналогично ведет себя АС с растворами щелочей: концентрированные щелочи превращают ее в токсичные цианистые соли, а разбавленные — в полимеры. В присутствии даже следов оснований синильная кислота быстро окрашивается в красно-коричневый цвет, а через некоторое время начинает выпадать бурый осадок продуктов полимеризации. Иногда процесс полимеризаций носит взрывообразный характер. При хранении синильную кислоту стабилизируют минеральными и органическими кислотами, кобальтовыми или никелевыми солями органических кислот.

Возможность АС диссоциировать на протон и цианион обусловливает кислотные свойства соединения, однако АС является очень слабой кислотой — слабее сероводорода и угольной кислоты. Соли ее под действием углекислоты и влаги воздуха из цианидов постепенно превращаются в нетоксичные карбонаты:



Синильная кислота реагирует со всеми окислителями. Сильные окислители превращают ее в циановую кислоту:

$$3HCN + 2KMnO_4 \longrightarrow \left[3H-N=C + 2KMnO_4\right] \xrightarrow[-2MnO_2;\ -2KOH]{H_2O}$$

$$\longrightarrow \left[3H-N=C=O\right] \longrightarrow 3HOCN$$

Аналогично реагирует бромноватистая кислота. Большинство других окислителей окисляют АС в токсичный дициан:

$$2HCN + [O] \longrightarrow NC-CN + H_2O$$

Последний, являясь динитрилом щавелевой кислоты, в водных растворах может гидролизоваться до диамида этой кислоты:

$$NC-CN + 2H_2O \longrightarrow H_2NC-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}-CNH_2$$

Диамид образуется, в частности, при взаимодействии синильной кислоты с перекисью водорода.

Кислородом воздуха синильная кислота не окисляется, но, будучи подожжена, хорошо горит:

$$4HCN + 5O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 2N_2 + 2H_2O$$

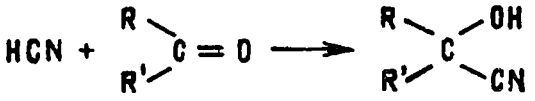
Коллоидная сера, полисернистый аммоний, политионаты превращают АС в роданистоводородную кислоту (реакции 4.1 и 4.2). При обработке АС галоидами или галоидирующими средствами (хлораминами, гипохлоритами, бромаминами) получаются токсичные галоидангидриды циановой кислоты. Например, при пропускании хлора в разбавленный водный раствор синильной кислоты с выходами, близкими к количественному, получают хлорциан:

$$HCN + Cl_2 \longrightarrow ClCN + HCl \qquad (4.5)$$

Реакцию осуществляют при температуре, превышающей температуру кипения хлорциана (12,6° С).

Одним из важных свойств синильной кислоты, обусловливающих ее крупнотоннажное производство, явля-

ется способность взаимодействовать с веществами, содержащими карбонильную группу, например с альдегидами и кетонами. Продуктами реакций являются α-оксинитрилы (циангидрины):



(4.6)

Циангидрины перерабатывают в нитрилы и эфиры акриловой и метакриловой кислот, являющиеся мономерами для получения синтетических волокон, каучуков, органических стекол. Взаимодействие АС с формальдегидом (реакция 4.6) можно использовать для дегазации ОВ, а взаимодействие с глюкозой и диоксиацетоном (реакции 4.3 и 4.4) — для профилактики и лечения поражений.

Широко используются в мирной промышленности и реакции нуклеофильного присоединения синильной кислоты по кратным углерод—углеродным связям:

$$HCN + CH_2 = CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CN$$

$$HCN + CH \equiv CH \longrightarrow CH_2 = CHCN$$

Синильная кислота легко реагирует в щелочной среде с солями металлов. Получающиеся при этом цианиды тяжелых металлов образуют с цианидами щелочных металлов малорастворимые в воде комплексные соли, многие из которых ярко окрашены. Так, при обработке щелочных растворов АС солями двух- и трехвалентного железа получают ферроцианид железа (берлинскую лазурь) ярко-синего цвета:

$$HCN + KOH \longrightarrow KCN + H_2O$$

$$2KCN + FeSO_4 \longrightarrow Fe(CN)_2 + K_2SO_4$$

$$Fe(CN)_2 + 4KCN \longrightarrow K_4[Fe(CN)_6]$$

$$3K_4[Fe(CN)_6] + 2Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 6K_2SO_4$$

Реакцию используют для связывания синильной кислоты и для ее определения.

Синильная кислота термически устойчива, но ее пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Жидкая синильная кислота при детонации взрывает, подобно нитроглицерину.

4.2.4. Способы получения

Синильную кислоту получают в промышленности различными способами, базирующимися на доступном для той или иной страны сырье.

В Германии и США было организовано производство синильной кислоты разложением цианидов натрия и кальция серной кислотой. В основе производства лежит доступный карбид кальция, который с помощью азота воздуха превращают в цианамид кальция:

$$CaC_2 + N_2 \longrightarrow Ca=N-C\equiv N + C$$

Последний сплавляют с углем при температуре 1400—1500° С с целью получения цианида кальция:

$$CaNCN + C \rightleftarrows Ca(CN)_2$$

Реакция обратима и не доходит до конца, поэтому для полного превращения цианамида в цианиды в смесь добавляют хлористый натрий:

$$CaNCN + 2NaCl + C \longrightarrow 2NaCN + CaCl_2$$

Образующиеся цианиды кальция и натрия, загрязненные хлоридами и сульфидами этих металлов и углем (так называемый «черный цианид» из-за цвета смеси), обрабатывают серной кислотой:

$$Ca(CN)_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2HCN + Ca(HSO_4)_2$$
$$NaCN + H_2SO_4 \longrightarrow HCN + NaHSO_4$$

Этот способ получения синильной кислоты характеризуется большим количеством неиспользуемых отходов, поскольку «черный цианид» содержит только около 50% цианидов.

В 1931—1933 гг. в Германии был предложен способ синтеза синильной кислоты неполным окислением смеси метана и аммиака кислородом воздуха в присутствии металлов платиновой группы (сплавов платины с родием, иридием или рутением) при температуре около 1000° С:

$$CH_4 + NH_3 + 1{,}5\,O_2 \longrightarrow HCN + 3H_2O$$

Этот способ был внедрен в промышленном масштабе в США в 1949 г., в Германии и Италии — в 1952 г., в Японии — в 1956 г., во Франции — в 1957 г. и в настоящее время используется во всех индустриально развитых странах. Выход АС ~60% в расчете на пропущенный аммиак.

В начале 60-х годов фирмой «Стандарт Ойл» (США) освоен процесс получения акрилонитрила окислением пропилена и аммиака кислородом воздуха на висмут-фосфор-молибденовом катализаторе при температуре 450—500° С:

$$CH_2=CHCH_3 + NH_3 + 1{,}5\,O_2 \longrightarrow CH_2=CHCN + 3H_2O$$

Процесс сопровождается побочными реакциями образования синильной кислоты и ацетонитрила:

$$CH_2=CHCH_3 + NH_3 + 2O_2 \longrightarrow HCN + CH_4 + CO_2 + 2H_2O$$
$$CH_2=CHCH_3 + NH_3 + 2{,}5\,O_2 \longrightarrow CH_3CN + CO_2 + 3H_2O$$

На каждую тонну акрилонитрила побочно получают 100—120 кг синильной кислоты, которую на заводах США утилизируют и выделяют 98—99% товарный продукт. При необходимости можно изменить соотношение исходных компонентов таким образом, чтобы направить процесс в сторону преимущественного образования синильной кислоты.

4.2.5. Защита от АС

Современный фильтрующий противогаз надежно защищает органы дыхания от воздействия АС. При длительном пребывании в атмосфере, зараженной АС, особенно в закрытых помещениях, где могут быть созданы

высокие концентрации вещества, необходимо пользоваться защитной одеждой.

При поражении АС следует применить антидот, например амилнитрит. Раздавленную ампулу с антидотом быстро вводят под лицевую часть противогаза, при необходимости делают искусственное дыхание. Следует помнить, что при вдыхании содержимого одной ампулы антидота до 20% гемоглобина крови превращается в метгемоглобин, не участвующий в переносе кислорода от легких к тканям. Поэтому при оказании первой помощи пораженному рекомендуется использовать не более двух ампул с амилнитритом.

В лечебных учреждениях дополнительно к амилнитриту внутривенно вводят метиленовую синь в физиологическом растворе или в растворе глюкозы, 25—30% раствор тиосульфата натрия, диоксиацетон. Комплексная антидотная терапия позволяет снять токсическое действие не менее десяти смертельных доз АС.

Пораженным синильной кислотой показаны кислородотерапия, способствующая окислению ОВ, и средства, стимулирующие сердечную деятельность, типа камфоры, адреналина, кофеина, кардиазола. Синильную кислоту, попавшую на кожу, смывают 2% раствором соды или водой с мылом.

Для дегазации АС пригодны водные суспензии, приготовленные из 20% едкого натра и 10% раствора железного купороса (1 : 2 по объему). Можно обработать АС щелочью, но образующийся при этом токсичный цианистый натрий целесообразно смешать с избытком окислителя, например 10% $KMnO_4$.

4.3. ВЕЩЕСТВО СК

$Cl-C\equiv N$ Мол. масса 61,47

Химические названия: хлорангидрид циановой кислоты; хлорциан; хлористый циан, шифр в армии США — СК.

Хлорциан является важным продуктом промышленного органического синтеза. Его тример, хлористый цианур, используется как исходное вещество для получения гербицидов и красителей триазинового ряда.

В период первой мировой войны хлорциан применялся французскими войсками в виде смеси с треххлори-

стым мышьяком под названием «витрит». В годы второй мировой войны в США СК рассматривали как вещество, способное преодолеть шихту фильтрующего противогаза.

В настоящее время он не состоит на вооружении иностранных армий, однако, учитывая наличие производственных мощностей, нельзя исключать возможность его применения как самостоятельно, так и в смеси с АС.

Хлорциан — быстродействующее ОВ, обладающее общеядовитым действием и вызывающее раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. В организме он генерирует циан-ионы, поэтому признаки общего отравления хлорцианом такие же, как и синильной кислотой. Являясь галоидангидридом циановой кислоты, хлорциан ацилирует, кроме того, нуклеофильные функциональные группы рецепторов чувствительных окончаний слизистых оболочек, вызывая их раздражение.

Раздражающее действие пара СК на глаза и органы дыхания проявляется без периода скрытого действия. Начальная раздражающая концентрация 0,002 мг/л, непереносимая, вызывающая обильное слезотечение и спазм век — 0,06 мг/л. Концентрация 0,4 мг/л при экспозиции 10 мин может вызвать смертельный исход. Относительная токсичность при ингаляции $LC\tau_{50}$ 11 мг×××мин/л, при этом смерть наступает в течение 1—15 мин. Кумулятивными свойствами СК не обладает.

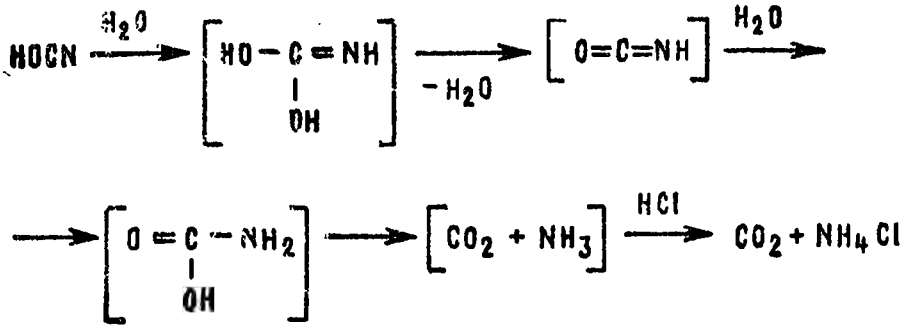
Хлорциан — бесцветный газ с плотностью по воздуху 2,1. Плотность жидкого вещества при температуре 4° С 1,218 г/см^3; ограниченно растворим в воде (7% при температуре 20° С) и хорошо — в органических растворителях, в том числе в таких отравляющих веществах, как иприт, синильная кислота, хлорпикрин; температура кипения 12,6° С, давление насыщенного пара 1002 мм рт. ст., C_{max}^{20} 3300 мг/л; температура замерзания минус 6,5° С; хорошо сорбируется пористыми материалами.

Как хлорангидрид циановой кислоты, хлорциан способен к реакциям нуклеофильного замещения атома хлора на различные группировки. Кроме того, он обладает окислительными свойствами и способностью к некоторым специфическим реакциям.

Влагой воздуха СК не гидролизуется. Вода медленно разлагает его на соляную и неустойчивую циановую кислоты:

$$ClCN + H_2O \longrightarrow HCl + HOCN$$

В избытке воды циановая кислота разлагается на двуокись углерода и аммиак, который образует с соляной кислотой хлористый аммоний:



При кипячении в воде гидролиз СК происходит очень быстро. Концентрированные кислоты ускоряют процесс. Еще больше ускоряется гидролиз разбавленными щелочами, а концентрированные щелочи уже при комнатной температуре быстро превращают СК в нетоксичные соли:

$$ClCN + 2NaOH \longrightarrow NaOCN + NaCl + H_2O$$

Эта реакция может использоваться для дегазации и анализа СК.

С аммиаком СК образует нетоксичный цианамид:

$$ClCN + 2NH_3 \longrightarrow H_2NCN + NH_4Cl$$

Реакция происходит даже в парах и пригодна для уничтожения хлорциана в помещениях. По аналогичной схеме реагируют первичные и вторичные амины.

Защита от СК аналогична защите от АС.

4.4. ДРУГИЕ ВЕЩЕСТВА ОБЩЕЯДОВИТОГО ДЕЙСТВИЯ

Некоторые вещества общеядовитого действия, изучавшиеся в прошлом в целях боевого применения, по совокупности физико-химических и токсических свойств в настоящее время не рассматриваются в качестве ОВ. В то же время по разным причинам краткое ознакомление с ними необходимо. Одни из них (фосфин, арсин) генерируются во влажном воздухе доступными и хорошо хранящимися солями металлов и могут представлять опасность для экипажей мор-

ских и речных судов. Другие, такие, как окись углерода, образуются при неполном сгорании пороха и различных горючих веществ и способны стать причиной тяжелых отравлений людей как в военной, так и в мирной обстановке, тем более что они не задерживаются шихтой обычных фильтрующих противогазов.

4.4.1. Мышьяковистый водород

AsH_3 Мол. масса 77,95

Химические названия: мышьяковистый водород; гидрид мышьяка; арсин, шифр в армии США — SA.

Мышьяковистый водород впервые был получен в 1775 г. К. Шееле (Швеция). В первую мировую войну были попытки его применения, однако высокая летучесть и химическая неустойчивость затрудняли создание боевых концентраций. Во вторую мировую войну SA рассматривался как вещество, способное сильно разогреть шихту противогаза и заставить живую силу противника сорвать с себя лицевую часть противогаза. В настоящее время не исключена возможность создания в приземном слое атмосферы высоких концентраций SA и поддержания их в течение более или менее длительного времени путем применения арсенидов металлов при достаточной влажности воздуха. Существует вероятность применения арсенидов металлов во время военных действий на море.

При вдыхании зараженного воздуха мышьяковистый водород вызывает общее отравление организма, поражая кровь и центральную нервную систему. Предполагают, что он блокирует каталазу эритроцитов — фермент, обеспечивающий разложение перекиси водорода. Последняя при накоплении вызывает гемолиз крови, проявляющийся в распаде эритроцитов и уменьшении количества гемоглобина. Нарушаются дыхательная функция крови, снабжение центральной нервной системы кислородом, что приводит к параличу. Одновременно поражаются селезенка и печень, которые увеличиваются в объеме. Распавшиеся кровяные тельца закупоривают почечные каналы, снижая функцию почек.

Признаки поражения SA проявляются после периода скрытого действия, продолжительность которого зависит от дозы яда и колеблется от двух часов до суток. После пребывания в атмосфере с высокими концентрациями SA период скрытого действия составляет 20—30 мин.

Признаками поражения являются головокружение, головная боль, общая слабость, озноб, сопровождаемые тошнотой и рвотой. Возникают явления удушья и судороги. Кожа приобретает желтушную окраску, в моче появляется кровь. В тяжелых случаях смерть наступает через 2—8 сут.

Мышьяковистый водород в концентрациях ниже 0,01 мг/л безопасен даже при многочасовой экспозиции. Опасными являются концентрации выше 0,1 мг/л, которые при вдыхании воздуха в течение 5—10 мин вызывают отравления тяжелой степени, а в течение часа — смертельный исход. Концентрации 0,6 мг/л смертельны при экспозиции 15 мин, а при концентрациях, превышающих 2 мг/л, смерть наступает от нескольких вдохов зараженного воздуха. Относительная токсичность при ингаляции $LC\tau_{50}$ 1,8 мг · мин/л.

Распыленные арсениды металлов также могут быть причиной тяжелых поражений при попадании в органы дыхания или пищевare-

ния. Они опасны и при попадании на кожу, поскольку вызывают местный распад тканей.

Мышьяковистый водород — бесцветный газ с запахом чеснока, обусловленным примесями, плотность по воздуху 2,69. Масса 1 л газа 3,24 г; ограниченно растворяется в воде (один объем газа в пяти объемах воды), еще хуже — в щелочах и органических растворителях, но растворим в скипидаре. С воздухом образует взрывоопасные смеси в диапазоне концентраций от 4,5 до 68%. Температура кипения минус 55° С, температура замерзания минус 116,3° С.

Гидрид мышьяка химически неустойчив. Он является восстановителем и легко окисляется даже слабыми окислителями. При нагревании, а также при контакте с пористыми телами, например с шихтой противогаза, гидрид разлагается с выделением тепла:

$$2AsH_3 \longrightarrow 2As + 3H_2$$

Мышьяковистый водород окисляется солями тяжелых металлов, при этом выделяются свободные металлы; реакция, сопровождающаяся выделением темного металлического серебра, используется для определения арсина:

$$AsH_3 + 6AgNO_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3AsO_3 + 6Ag + 6HNO_3$$

Более сильные окислители (перекись водорода, гипохлориты, перманганат калия) превращают арсин в мышьяковую кислоту:

$$AsH_3 + 4H_2O_2 \longrightarrow H_3AsO_4 + 4H_2O$$

Реакции окисления пригодны для уничтожения арсина. Некоторые из них используются в аналитических целях.

4.4.2. Фосфористый водород

PH_3 Мол. масса 34

Химические названия: фосфористый водород; гидрид фосфора; фосфин.

Фосфин впервые получен в 1783 г. Ф. Жанжамбром (Франция). Он опасен тем, что легко и с выделением большого количества тепла окисляется на поверхности пористых тел, в том числе на шихте противогаза. Это может привести к разогреванию противогазовой коробки и к ухудшению ее защитных свойств. Военное значение могут иметь фосфиды металлов (магния, кальция, алюминия, цинка). При рассеивании над водной поверхностью они генерируют фосфин, который может быть опасен для экипажей кораблей с низкой посадкой.

Фосфористый водород нарушает обмен веществ и поражает центральную нервную систему. Признаки поражения им в общем сходны с признаками поражения арсином, но при этом не наблюдается гемолиза кровяных телец. При вдыхании фосфина возникают

головокружение, головная боль, одышка, слабость, рвота. В тяжелых случаях наблюдаются расширение зрачков и потеря сознания. Смерть наступает через несколько дней вследствие отека легких и паралича сердечной мускулатуры. В случае несмертельных отравлений поражаются легкие и печень. В концентрациях до 0,2 мг/л фосфин не вызывает поражений даже при одночасовой экспозиции. Смертельная концентраця 1,5 мг/л при 10-минутной экспозиции.

Фосфин — бесцветный газ с неприятным запахом тухлой рыбы, плотность по воздуху 1,17; малорастворим в воде, температура кипения минус 87,8° С, температура плавления минус 133,8° С.

По своим химическим свойствам фосфористый водород подобен мышьяковистому водороду. Он хороший восстановитель, легко окисляется кислородом воздуха, солями тяжелых металлов и всеми другими окислителями с образованием производных фосфорной кислоты.

4.4.3. Окись углерода

$C = O$ Мол. масса 28,01

Химические названия: окись углерода, карбонил; условное — угарный газ.

Окись углерода впервые получена в 1776 г. Ж. Лассоном (Франция). Начиная с 1902 г., когда было осуществлено каталитическое восстановление окиси углерода до метана, соединение стало широко применяться в промышленности для получения предельных, непредельных и циклических углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.

Из-за неблагоприятных физико-химических свойств (плохая хранимость, сложность сжижения, низкая плотность по воздуху) окись углерода не применялась в качестве отравляющего вещества. Однако она может стать причиной отравлений людей в боевой обстановке при нахождении в зоне горения огнеметно-зажигательных средств, при минно-подрывных работах, при стрельбе из закрытых и полузакрытых помещений.

Окись углерода — кровяной яд, вызывающий общее отравление организма при действии исключительно через органы дыхания. Из легких она поступает в кровь, где соединяется с гемоглобином с образованием карбоксигемоглобина. Окись углерода обладает примерно в 250—300 раз большим сродством к гемоглобину и связывается с ним более прочно, чем кислород, исключая, таким образом, гемоглобин из процесса переноса кислорода из легких к тканям. В основе отравления окисью углерода лежит кислородное голодание тканей, в особенности клеток центральной нервной системы, наиболее чувствительных к недостатку кислорода.

Окись углерода обладает кумулятивным действием. Она не вызывает никаких ощущений со стороны органов дыхания и глаз, и поэтому отравление происходит совершенно незаметно. При легких отравлениях (содержание карбоксигемоглобина в крови 10—15%) наблюдаются биение в висках, головная боль, слабость, стеснение в груди, тошнота, рвота. При отравлениях средней степени (20—35% карбоксигемоглобина в крови) появляются, кроме того, нарушение координации движений, синюшность кожи лица, оглушенное состояние, затемнение сознания. При тяжелых отравлениях (содержание

карбоксигемоглобина в крови 60%) происходит потеря сознания, судороги. Смерть наступает от остановки дыхания.

При длительном воздействии малых концентраций возможны хронические отравления, характеризующиеся головными болями, легкой утомляемостью, слабостью, ухудшением памяти.

Смертельные концентрации окиси углерода составляют 2 мг/л при одночасовой и 5 мг/л при пятиминутной экспозиции. Концентрация 0,2 мг/л при трехчасовой экспозиции вызывает отравления, в 40% случаев приводящие к потере сознания.

Окись углерода — бесцветный газ, не имеющий вкуса и запаха, с плотностью 1,25 г/л (при температуре 0° С) и плотностью по воздуху 0,967. Она слабо растворима в воде (23,2 $см^3$/л при температуре 20° С), растворимость в спирте примерно в 10 раз выше. Температура кипения минус 191,5° С, температура замерзания минус 205° С. Окись углерода плохо сорбируется пористыми материалами, в том числе активированным углем и силикагелем. Она легко проходит через них и даже проникает через слой земли и через кирпичные стены.

При низких температурах окись углерода химически малоактивна. Большинство реакций осуществляются при повышенных температурах и в присутствии катализаторов. Будучи восстановителем, она вступает в различные реакции окисления.

Фильтрующий противогаз не защищает от окиси углерода. Его коробку необходимо снабдить специальным гопкалитовым патроном. Патрон заполняют так называемым гопкалитом — смешанным окисляющим катализатором, состоящим из 60% MnO_2 и 40% CuO. На пористой поверхности гопкалита происходит окисление CO:

$$CO + MnO_2 \longrightarrow CO_2 + MnO$$

Восстановленный катализатор регенерируется путем автоокисления кислородом воздуха:

$$2MnO + O_2 \longrightarrow 2MnO_2$$

Пораженным окисью углерода необходимы чистый воздух, вдыхание кислорода, сердечные средства, крепкий сладкий чай. В тяжелых случаях делают искусственное дыхание.

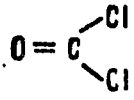
Глава 5

ОТРАВЛЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА УДУШАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ

5.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В эту группу входят отравляющие вещества с высокой летучестью, при вдыхании которых специфически поражается легочная ткань и возникает токсический отек легких. Такими свойствами обладают CG (фосген), DP (дифосген), а также некоторые фторсодержащие соединения. Вследствие относительно невысокой токсичности ни одно из ОВ этой группы в настоящее время не состоит на вооружении армий ведущих капиталистических государств. Тем не менее некоторые из них, в частности фосген, рассматриваются в качестве резервных ОВ из-за наличия огромных производственных мощностей.

5.2. ВЕЩЕСТВО CG



Мол. масса 98,92

Химические названия: дихлорангидрид угольной кислоты; карбонилхлорид; хлорокись углерода.

Условные названия и шифры: фосген; D-Stoff (Германия); CG (США, Великобритания); Palite (Франция).

Дихлорангидрид угольной кислоты впервые был получен в 1811 г. Дж. Дэви (Англия), который и дал новому соединению название «фосген». С мая 1915 г. фосген начал применяться Германией в смеси с хлором. В дальнейшем всеми воюющими странами применялся чистый фосген, которым снаряжались в основном артиллерийские химические снаряды. Всего в первую мировую войну было произведено 40 тыс. т фосгена.

В 1935 г. фосген применялся итальянской армией при нападении

ее на Эфиопию, японская армия применяла его во время войны с Китаем (1937—1945 гг.).

В годы второй мировой войны на вооружении иностранных армий состояли боеприпасы в снаряжении фосгеном, предназначенные для уничтожения живой силы ингаляционным путем. В армии США они кодировались одним зеленым кольцом и имели маркировку «CG CAS».

В настоящее время фосген как отравляющее вещество снят с вооружения, однако производственные мощности только в США превышают 0,5 млн т в год. Фосген применяется в производстве пестицидов, пластмасс, красителей, безводных хлоридов металлов.

5.2.1. Токсические свойства

Фосген взаимодействует с нуклеофильными функциональными группами липидов и структурных белков мембран клеток, образующих стенки легочных альвеол. Это приводит к местному повышению проницаемости легочных капилляров и альвеол, в результате альвеолы заполняются плазмой крови; нормальный газообмен в легких нарушается. Недостаток кислорода в легочной ткани и повышенная растворимость углекислого газа в выпотевшей плазме способствуют дальнейшему повышению проницаемости стенок капилляров. При отравлениях тяжелой степени более 30% плазмы крови переходит в легкие, которые разбухают и увеличиваются в массе с 500—600 г в нормальных условиях до 2,5 кг. Диффузия кислорода из легких в кровеносные капилляры затрудняется, кровь обедняется кислородом при одновременном увеличении содержания углекислого газа. Недостаток кислорода, потеря плазмы, повышенное содержание белковых молекул повышают вязкость крови почти вдвое. Эти изменения замедляют кровообращение и ведут к опасной перегрузке сердечной мышцы и падению кровяного давления. Токсический отек легких является причиной гибели организма из-за прекращения окислительно-восстановительных процессов в органах и тканях.

Смертельный исход обычно наступает на вторые-третьи сутки. Если этот «критический» период миновал, то состояние пораженного постепенно начинает улучшаться, и через 2—3 нед может наступить выздоровление. В этот период крайне опасны осложнения из-за вторичных инфекционных заболеваний.

Непосредственное действие CG на клеточные мембраны капилляров и альвеол исключает возможность нахождения антидотов против этого ОВ; лечение пораженных симптоматическое.

Будучи весьма активным ацилирующим реагентом, CG обладает некоторым раздражающим действием на глаза и слизистые оболочки.

Признаки токсического отека легких проявляются после периода скрытого действия, продолжающегося в среднем 4—6 ч. В зависимости от дозы CG, состояния и физической нагрузки пораженных продолжительность периода скрытого действия может сокращаться до 2—3 ч или увеличиваться до 15 ч. В целом короткий латентный период служит неблагоприятным прогностическим признаком и свидетельствует о более тяжелом поражении. В течение всего периода скрытого действия пораженные не ощущают никаких признаков отравления, чувствуют себя вполне работоспособными и, продолжая оставаться в отравленной атмосфере, могут успеть вдохнуть несколько смертельных доз CG. Коварство ОВ состоит еще в том, что первоначально чувствуется его запах, начиная от концентрации в воздухе 0,004 мг/л. Однако CG притупляет обонятельный нерв, после чего перестают ощущаться даже более высокие концентрации газа.

К концу периода скрытого действия возникают першение и жжение в носоглотке, позывы к кашлю. В последующем кашель усиливается, наступает одышка. Губы, нос, уши, конечности синеют, пульс становится реже. Развивающийся отек легких ведет к сильному удушью, мучительному давлению в грудной клетке. Частота дыхания возрастает с 16 вдохов в минуту в спокойном состоянии до 30—70 вдохов, при этом дыхание становится все более поверхностным, пульс учащается до 100 ударов в минуту. Происходит обильное выделение пенистой мокроты (иногда с кровью). Пораженные беспокойны, мечутся, хватают ртом воздух, но всякие движения еще более ухудшают состояние. Отек легких и угнетение дыхательного центра вызывают смертельный исход.

Вдыхание CG в концентрации около 0,004 мг/л в течение по крайней мере 1 ч не ведет к отравлению, однако влияет на вкусовые ощущения. Отмечается, например, отвращение к табачному дыму и запаху. При концентрации 0,5—0,6 мг/л и одноминутной экспозиции могут возникнуть легкие отравления, а при трех-, пятиминутной — отравления тяжелой степени. Относительная токсичность при ингаляции $LC\tau_{50}$ 3,2 мг · мин/л.

В случае пребывания людей в атмосфере CG с кон-

центрацией свыше 5 мг/л смерть может наступить через 2—3 с. В этом случае отека легких не развивается, возникает молниеносная форма гипоксии вследствие наполнения легких газом при почти полном отсутствии в воздухе кислорода.

Пораженный теряет сознание, падает и в судорогах погибает от паралича дыхательного центра. Учитывая физические свойства CG, создание высоких концентраций его при подходящих топографических и метеорологических условиях вполне возможно.

Фосген обладает кумулятивными свойствами, т. е. в организме накапливаются поражения от его несмертельных доз, способные в сумме привести к тяжелым отравлениям, вплоть до смертельных.

5.2.2. Физические свойства

Фосген представляет собой бесцветный газ с запахом прелого сена или гнилых яблок, плотность которого в 3,48 раза выше плотности воздуха. Плотность жидкого фосгена при температуре 0° С 1,4203 г/см^3. Он ограниченно растворяется в воде, одновременно разлагаясь при этом. Считают, что растворимость CG в воде при температуре 20° С составляет 0,9%. В органических растворителях, дизельном топливе, в жирах и маслах CG растворяется хорошо. Он растворим также во многих отравляющих и жидких дымообразующих веществах.

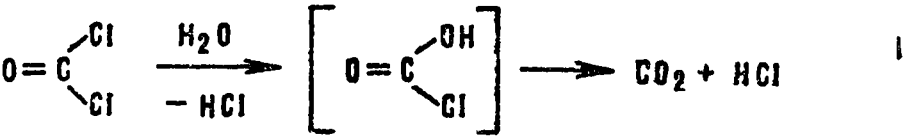
Точка кипения CG 8,2° С, давление насыщенного пара 1178 мм рт. ст. при температуре 20° С. Это обусловливает очень высокую летучесть отравляющего вещества, которая даже в зимнее время достаточна для достижения поражающих концентраций. Максимальная концентрация CG при температуре минус 20° С составляет 1400 мг/л, а при температуре 20° С — 6370 мг/л. Вещество застывает в белую кристаллическую массу при минус 118° С.

5.2.3. Химические свойства

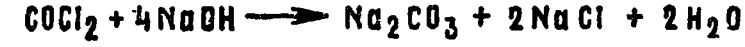
В отсутствие влаги дихлорангидрид угольной кислоты стабилен. Практически все его химические превращения основаны на нуклеофильном замещении атомов хлора на другие группы.

Газообразный CG почти не гидролизуется влагой воздуха, что и позволяет применять его для заражения атмосферы. Лишь в очень влажном воздухе облако CG за счет частичного гидролиза приобретает белесоватость.

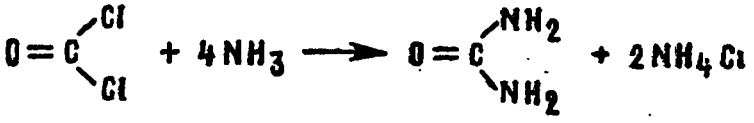
Фосген, растворенный в воде, быстро гидролизуется даже при низкой температуре с образованием угольной и соляной кислот:



При температуре 0° С в 100 г воды за 20 с разлагается 1 г CG. Щелочи сильно ускоряют реакцию:

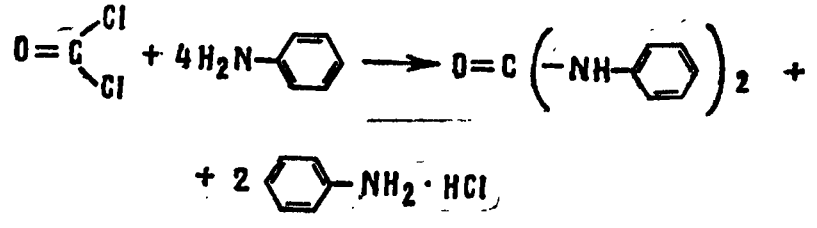


Фосген энергично реагирует как с жидким, так и с газообразным аммиаком с образованием нетоксичных мочевины и хлористого аммония:



Эту реакцию можно использовать для дегазации CG в местах застоя (низинах, закрытых помещениях) посредством распыления аммиачной воды. Однако к этой рекомендации следует подходить осмотрительно: по зарубежным данным, скорость разложения газообразного фосгена аммиачно-воздушной смесью меньше, чем можно было ожидать, и время полного уничтожения ОВ измеряется часами.

Легко происходят реакции фосгена с первичными и вторичными аминами. Например, с анилином количественно образуется дифенилмочевина:



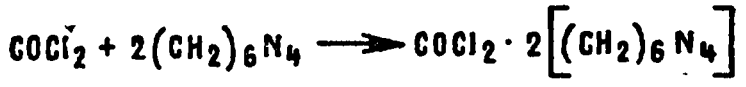
Реакция используется в аналитических целях.

На получение мочевины и некоторых ее производных расходуется значительная доля всего производимого промышленностью фосгена. Мочевина используется как удобрение и добавка к кормам для жвачных животных. На ее основе получают мочевинно-формальдегидные смолы, меламин, циануровую кислоту, ряд лекарственных средств.

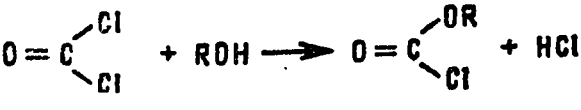
Другим направлением мирного использования фосгена является его взаимодействие с солями первичных аминов с образованием изоцианатов:

Органические изоцианаты алифатического и ароматического рядов служат промежуточными продуктами синтеза полиуретанов, которые применяются для производства пенопластов, волокон, искусственной кожи, эластомеров, лаков, клеев, герметиков. Достаточно сказать, что в 1980 г. мировое производство полиуретанов составило 3,6 млн т.

Третичные амины образуют с фосгеном продукты присоединения, разлагающиеся водой. Реакция с полициклическим гексаметилентетрамином (уротропином) в первую мировую войну лежала в основе защитного действия от фосгена так называемого «влажного противогаза» (ватно-тканевой маски, пропитанной раствором уротропина):



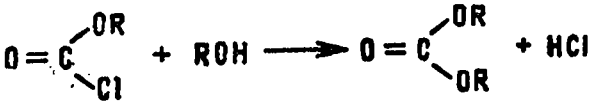
При взаимодействии CG с первичными и вторичными спиртами образуются эфиры угольной кислоты (карбонаты). При этом один атом хлора замещается быстро:



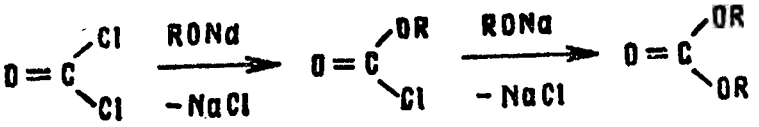
Продукты замещения одного атома хлора в фосгене низшими алифатическими спиртами (метиловым или этиловым) обладают сильным слезоточивым действием

и в первую мировую войну применялись в качестве ОВ раздражающего действия. Метиловый эфир хлоругольной кислоты служит исходным продуктом для синтеза вещества DP (дифосгена).

Другой атом хлора замещается намного медленнее первого. В результате образуются устойчивые средние карбонаты:

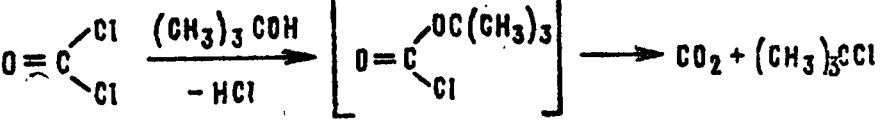


В присутствии оснований (акцепторов хлористого водорода) можно заместить один или оба атома хлора в фосгене на остаток любого спирта или фенола. Так же легко реагируют алкоголяты или феноляты:



Способность фенолятов быстро образовывать сложные эфиры с фосгеном дает возможность использовать эти вещества в качестве поглотителей в средствах защиты органов дыхания.

Третичные спирты при взаимодействии с CG не превращают его в средний карбонат: промежуточно образующийся эфир хлоругольной кислоты разлагается с выделением хлористого алкила, например:



Как хлорангидрид кислоты CG вступает в реакцию Фриделя-Крафтса, образуя кетоны, что используется в синтезах красителей дифенил- и трифенилметанового ряда.

Реакция с йодистым натрием в безводном ацетоне используется для количественного определения фосгена. Выделившийся свободный йод оттитровывают тиосульфатом натрия:

$$COCl_2 + 2NaJ \longrightarrow CO + J_2 + 2NaCl$$

При температуре 200—400° С фосген реагирует с окислами и сульфидами металлов, переводя их в хлориды, например:

$$3COCl_2 + Al_2O_3 \longrightarrow 2AlCl_3 + 3CO_2$$

Реакция используется для получения безводных хлоридов металлов. Хлорирующее действие фосгена объясняется его термической диссоциацией, которая начинается при температуре 200° С. При температуре 800° С фосген полностью диссоциирует:

$$COCl_2 \rightleftarrows CO + Cl_2$$

Однако при взрыве термическая деструкция CG незначительна, поэтому возможно его применение в боеприпасах взрывного типа.

5.2.4. Получение CG

Вещество CG получают присоединением хлора к окиси углерода на поверхности активированного угля при температуре 125—150° С:

$$CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2;$$

Реакция сопровождается выделением 108,9 кДж/моль тепла, поэтому реакторы не только не нуждаются в обогреве, но необходимо отводить избыточное тепло холодной водой. Процесс катализирует также ультрафиолетовое облучение и металлы платиновой группы.

Фосген относится к числу самых недорогих веществ: стоимость его на предприятиях США составляет 30—40 долларов за тонну.

5.2.5. Защита от CG

Вещество CG может применяться в боеприпасах крупного калибра со взрывателями ударного действия. Фосген — нестойкое ОВ, заражающее только атмосферу.

Продолжительность действия CG летом составляет около 30 мин, зимой — до 3 ч. Длительное заражение воздуха возможно лишь в местах его застоя.

Противогаз надежно защищает органы дыхания от CG. Средств защиты кожи не требуется.

В случае применения CG все лица, оказавшиеся в зараженной атмосфере, вне зависимости от срока пребывания условно считаются «носилочными» больными. Они должны быть в минимально короткие сроки вынесены или вывезены из очага заражения независимо от субъективного состояния. Вывод пешим порядком даже при отсутствии жалоб не допускается. Быстрая эвакуация необходима потому, что надетый противогаз вследствие сопротивления дыханию оказывает повышенную физическую нагрузку на пораженного, в то время как ему должен быть обеспечен полный покой. Рекомендуются согревание тела, горячее питье.

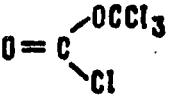
Лечение пораженных предполагает борьбу с развивающимся отеком легких, устранение кислородной недостаточности и поддержание функций сердечно-сосудистой системы.

Для дегазации CG пригодны растворы аммиака, аминов, щелочей. Из помещений ОВ можно удалять вентиляцией.

5.3. ДРУГИЕ ВЕЩЕСТВА УДУШАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ

Физиологическим действием, аналогичным фосгену, обладает DP (дифосген), применявшийся в первой мировой войне. Поражение легких и смерть от удушья вызывают также многие фторсодержащие соединения, производящиеся в промышленном масштабе.

5.3.1. Дифосген



Мол. масса 197,83

Химические названия: трихлорметиловый эфир хлоругольной кислоты; трихлорметиловый эфир хлормуравьиной кислоты; трихлорметилхлорформиат; трихлорметилхлоркарбонат; хлорангидрид трихлорметилового эфира угольной кислоты.

Условные названия и шифры: дифосген; DP (США); Perstoff (Германия); Superpalite, Diphosgen (Англия); Surpalite (Франция).

Дифосген впервые получен в 1847 г. О. Кауром (Франция). Он широко применялся в первую мировую войну в артиллерийских снарядах и минах как самостоятельно, так и в смесях с хлорпикрином

и дымообразующими веществами. Первой его применила Германия в июне 1916 г. против французских войск под Верденом. В дальнейшем дифосген и тактические смеси на его основе использовались на поле боя обеими воюющими сторонами. Всего за годы первой мировой войны было произведено около 20 тыс. т дифосгена, из которых 15,6 тыс. т приходится на долю Германии.

В годы второй мировой войны дифосген продолжал оставаться на вооружении армий ведущих капиталистических государств. В бывшей фашистской Германии к 1944 г. дифосген производился на трех заводах (в Людвигсхафене, Вольфене и Урдингене) общей мощностью около 7 тыс. т в год. Четвертая технологическая установка в Аушвице (Освенциме) с проектной годовой мощностью 7 тыс. т находилась в стадии строительства. Все заводы принадлежали концерну «И. Г. Фарбениндустри». Запас дифосгена в Германии уже на 1 мая 1943 г. составлял 5900 т. Им снаряжались как артиллерийские химические снаряды, так и химические авиационные бомбы со взрывателями ударного действия.

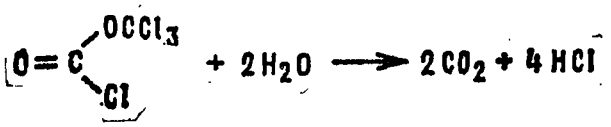
Под шифром DP дифосген состоял на вооружении и армии США. В настоящее время он снят с вооружения и производства, однако в случае необходимости может быть легко получен из фосгена, тем более что перед второй мировой войной он рассматривался как более перспективное ОВ, чем фосген, предназначенное для уничтожения и изнурения живой силы противника.

По действию на организм DP аналогичен веществу CG. Он вызывает токсический отек легких только при вдыхании пара, жидкое ОВ не всасывается через кожу. Признаки раздражения, возникающие при попадании DP на кожу, несущественны и не приобретают характера ожога. Пар DP вызывает слабые раздражения и дыхательных путей. Признаки отравления DP соответствуют признакам отравления фосгеном.

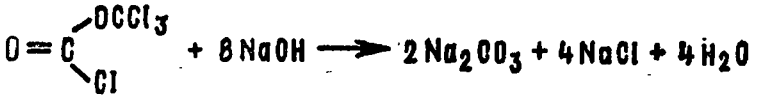
Порог раздражающего действия DP на глаза 0,005 мг/л, непереносимая концентрация 0,075 мг/л при одноминутной экспозиции, смертельная — 0,5—0,7 мг/л при 15-минутной и 1 мг/л — при одноминутной экспозиции. Относительная токсичность при ингаляции $LC\tau_{50}$ 3,4 мг · мин/л.

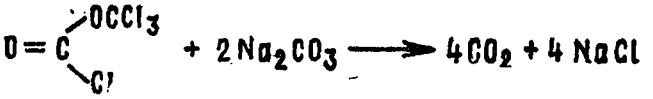
Дифосген представляет собой бесцветную легкоподвижную жидкость с запахом прелого сена или гниющих фруктов, плотность 1,6403 г/см^3 при температуре 20° С, плотность пара по воздуху 6,9. Он растворяется в воде хуже фосгена, разлагаясь при этом, но в органических растворителях, горючем и смазочных материалах растворяется хорошо. Температура кипения 128° С, давление насыщенного пара при температуре 20° С 11,2 мм рт. ст., максимальная концентрация при той же температуре 120 мг/л. Вследствие меньшего по сравнению с фосгеном давления насыщенного пара, дифосген дольше сохраняет свои поражающие свойства. В то же время концентрация его, создаваемая за счет испарения, достаточна, чтобы вызвать тяжелое отравление. Дифосген замерзает при минус 57° С.

Химические свойства DP определяются его строением как хлорангидрида и сложного эфира угольной кислоты. В большинстве случаев он ведет себя в реакциях подобно фосгену. Гидролиз при низких температурах происходит медленно, но при кипячении завершается в течение нескольких минут:



Щелочи или сода ускоряют процесс:





Реакции DP и CG с аммиаком и аминами абсолютно идентичны. Дифосген энергично взаимодействует с аммиаком с образованием мочевины; при применении концентрированной аммиачной воды экзотермичная реакция завершается в течение нескольких секунд.

При нагревании DP разлагается на две молекулы CG:

Для полного разложения требуется температура 350° С. Однако в присутствии активированного угля, окислов алюминия и железа, хлористого олова, треххлористого железа и треххлористого алюминия разложение происходит уже при комнатной температуре.

Защита от DP аналогична защите от CG.

5.3.2. Фториды хлора и серы

В годы второй мировой войны в Германии исследовалась возможность военного использования ряда неорганических соединений фтора, показавших высокую токсичность. Особое внимание было уделено фтористым межгалоидным соединениям (в первую очередь трехфтористому хлору) и фторидам серы (в частности, пятифтористой сере), превосходящим по токсичности фосген.

Трехфтористый хлор ClF_3 во время войны производился в Германии на установке мощностью около 1,5 тыс. т в год в качестве зажигательного средства. В настоящее время он производится в промышленном масштабе в США и используется как фторирующее средство в синтезах неорганических и органических фторсодержащих соединений, как добавка к сварочному газу для повышения температуры пламени, а также как сильный окислитель, пригодный для создания высоких температур, например при резании металлов. Он рассматривался в качестве компонента жидкого ракетного топлива.

Трехфтористый хлор поражает глаза и дыхательные пути, вызывает ожоги кожи и некротический распад более глубоко лежащих тканей. Под действием парообразного трехфтористого хлора происходит опухание век и в определенных случаях помутнение роговицы, ожог верхних дыхательных путей, гнойный бронхит, поражение легких. Вдыхание зараженного воздуха сопровождается рефлекторным кашлем с мокротой. Отравление чаще всего смертельно.

Трехфтористый хлор — бесцветный газ со слегка сладковатым запахом, в сжиженном состоянии имеет зеленовато-желтую окраску.

Плотность жидкости при температуре 10° С 1,8662 г/см^3, плотность пара по воздуху 3,2. В воде разлагается, температура кипения 11,76° С, давление насыщенного пара 1064 мм рт. ст. при температуре 20° С, максимальная концентрация пара при этой температуре 5369 мг/л. Температура плавления минус 76,3° С.

Поведение трехфтористого хлора в химическнх реакциях отличается агрессивностью, близкой элементариому фтору. Он выступает как сильный окислитель. С металлами образует фториды и не реагирует только с теми из них, на поверхности которых образуется защитная пленка (например, с медью). Неметаллы взаимодействуют с трехфторнстым хлором настолько энергично, что часто происходит воспламенение. Даже иекоторые окислы (SO_2, MgO, Al_2O_3) вступают с ним в реакцию.

Трехфтористый хлор бурно окисляет органические соединения и материалы. Достаточно, например, попасть капле ClF_3 на ткань, дерево, бумагу, чтобы воспламенить их. Столь же энергично он может взаимодействовать с шихтой противогаза и защитной одеждой.

Пятифтористая сера S_2F_{10} применяется в качестве фторирующего агента. По характеру физиологического действия напоминает фосген, но несколько токсичнее его. Уже при кратковременном вдыхании воздуха с высокими концентрациями S_2F_{10} наступает смертельный исход.

Это бесцветная высоколетучая жидкость с плотностью 2,08 г/см^3 при температуре 0° С, практически нерастворима в воде. Температура кипения 29° С, температура плавления минус 92° С.

При комнатной температуре пятифтористая сера химически довольно инертна и почти не гидролизуется водой. При повышеиной температуре ведет себя как сильный окислитель, вызывающий окислительную деструкцию и фторирование различных соединений.

Глава 6

ПСИХОТРОПНЫЕ ВЕЩЕСТВА (ИНКАПАСИТАНТЫ)

6.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Инкапаситантами в США и ряде других стран называют отравляющие вещества и яды, временно выводящие живую силу из строя. К ним, в частности, относятся психотропные вещества, под которыми понимают синтетические или природные соединения, способные вызвать у здоровых людей психические аномалии или физическую неспособность к выполнению стоящих перед ними задач.

По взглядам американских специалистов, психотропные вещества предназначены «для боевого применения при локальных столкновениях, когда военные действия ограничены по своим масштабам, оперативной глубине и задачам». В то же время считается целесообразным использование психоядов, обычно не имеющих цвета, вкуса и запаха, в диверсионных целях для заражения воды и продовольствия в глубоком тылу противника. Полагают, что подобные акции могут на определенный промежуток времени вызвать сбой в производстве продукции, дезорганизовать и сделать недееспособными широкие круги населения, посеять среди них неуверенность, панику и страх.

Психотропные вещества подходят для решения подобных задач, ибо выводят живую силу из строя в чрезвычайно малых дозах (миллиграммы — микрограммы на человека), не обнаруживаемых обычными методами индикации. Поражающие концентрации психоядов в 10 раз ниже, чем у GB и в 1000 раз ниже, чем у AC.

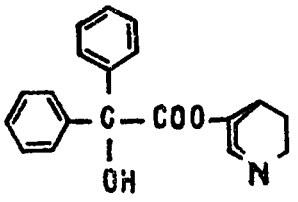
Для них характерно очень большое значение так называемого фактора безопасности (отношение LD_{50}/ID_{50} или $LCт_{50}/ICт_{50}$). В то время как в случае ФОВ к потере боеспособности приводит доза, всего в 2 раза меньшая смертельной, в случае психотропных веществ соответствующая доза составляет в среднем 0,001 смертельной.

Действие разных психоактивных веществ на человека различно, так же как очень индивидуальны отравления разных людей одним и тем же психоядом. Многие психояды вызывают умственные и психические извращения, проявляющиеся в резком изменении поведения человека. Состояния психоза, вызываемые рядом психотропных веществ, аналогичны наблюдаемым у больных шизофренией, поэтому такие поражения иногда рассматривают как химическую шизофрению. Некоторые психояды способны вызвать нарушение координации движений, временную слепоту или глухоту, рвоту, могут резко изменить кровяное давление. Имеется вероятность использования в военных целях веществ успокаивающего действия (транквилизаторов), которые вызывают апатию, безразличие, вялость, отрицательно действуют на мыслительные способности и способность к сосредоточению.

Биохимический механизм действия психотропных веществ очень сложен и еще недостаточно выяснен. Известно лишь, что очень многие из них нарушают процессы передачи нервного возбуждения в ганглиях и синапсах центральной нервной системы, угнетают некоторые ферментные комплексы. Если учесть, что в организме множество как ферментных систем, так и химических переносчиков нервного импульса (в качестве последних помимо уже известного ацетилхолина выступают норадреналин, серотонин, γ-аминомасляная кислота и др.), то нетрудно представить себе разнообразие психотропных веществ по химическому строению и физиологическому действию.

На вооружении армии США состоит вещество BZ, являющееся производным гликолевой кислоты. Длительное время изучается также эффективный, но пока синтетически трудно доступный диэтиламид лизергиновой кислоты, относящийся к классу триптаминов. Большое число психоактивных веществ обнаружено среди фенилалкиламинов и производных каннабинола.

6.2. ВЕЩЕСТВО BZ



МОЛ. МАССА 337,42

Химические названия: 3-хинуклидиловый эфир бензиловой кислоты; 3-хинуклидиловый эфир дифенилоксиуксусной кислоты; 3-хинуклидилбензилат; 3-хинуклидиловый эфир дифенилгликолевой кислоты; 3-хинуклидилдифенилгликолат, шифр в армии США — BZ.

Соединение впервые получено в 1955 г. Дж. Билом (США) и после установления Л. Абудом высокой психоактивности в 1961 г. принято на вооружение армии США. В 1962 г. в арсенале Пайн-Блафф вошла в строй действующих промышленная установка по производству BZ. Полевые испытания по определению боевой эффективности вещества были завершены в 1966 г.

Вещество BZ предназначено для временного выведения из строя живой силы определенной категории. В районах боевых действий это могут быть личный состав штабов, узлов связи, караулов, разведывательных и десантных подразделений, а также подразделений, имеющих небольшой боевой опыт или получивших высокую физическую нагрузку.

На вооружении армии США состоят кассетные авиационные бомбы и кассетные (контейнерные) установки в снаряжении BZ, химические «курящиеся» шашки. Все боеприпасы относятся по табельности к группе А. Они кодируются двумя красными кольцами и маркируются надписью «BZ GAS». Кассетные авиационные бомбы вскрываются на определенной высоте от поверхности земли и рассеивают малогабаритные элементы (бомбы), снаряженные пиротехническими смесями на основе BZ. В результате термической возгонки образуется облако аэрозоля BZ, которое накрывает цель. Одна кассетная бомба создает поражающую зону с ICt_{50} на площади примерно 1,2 га. Кассетные установки, сбрасываемые с самолетов, содержат несколько термических генераторов аэрозолей, также снаряженных пиротехническими смесями. Генераторы сами по себе могут применяться и сухопутными войсками. Они содержат по 6 кг BZ. На вооружении сухопутных войск имеются также химические шашки, переводящие BZ в аэрозоль методом термической возгонки. Каждая шашка содержит 5 кг BZ и горит в течение 80 с. Наиболее

опасно применение BZ в ночное время, в условиях тумана, в облаках пыли или дыма.

Считается возможным заражать веществом BZ осколки, пули и другие поражающие элементы микстовых боеприпасов, а также применять его в виде растворов с помощью дисперсионных боеприпасов или диверсионными группами.

Вещество BZ вызывает поражения при попадании в организм ингаляционным, пероральным и венозно-артериальным путем. Относительная токсичность при ингаляции ICt_{50} 0,11 мг · мин/л, LCt_{50} 110 мг · мин/л, однако смертельные поражения для BZ нехарактерны; они могут иметь место лишь у пожилых людей, детей и людей, страдающих заболеваниями дыхательных путей.

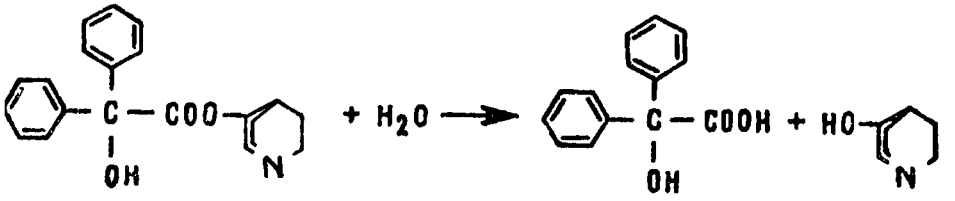
Признаки поражения проявляются в расширении зрачков, сухости во рту, учащении сердцебиения, головокружении, мышечной слабости. Через 30—60 мин наблюдаются ослабление внимания и памяти, снижение реакций на внешние раздражители. Пораженный теряет ориентацию, возникают явления психомоторного возбуждения, периодически сменяющиеся галлюцинациями. Контакт с окружающим миром теряется, и пораженный бывает не в состоянии отличить реальность от происходящих в его сознании иллюзорных представлений. Развивается негативизм: пораженный постоянно делает противоположное тому, что ему предлагается. Он активно противодействует любому побуждению и ко всему имеет отрицательное отношение. В этот период нередки неожиданные вспышки гнева. Следствием нарушения сознания является безумство с периодами частичной или полной потери памяти. Отдельные признаки поражения сохраняются до пяти суток.

Психотоксический эффект достигает максимума через 30—60 мин после поступления BZ в организм и продолжается 1—4 сут в зависимости от дозы и состояния пораженного. Пороговая ингаляционная доза 2 мг на человека. Смертельная токсодоза при внутривенном введении мышам LD_{50} 23,5 мг/кг.

BZ — белое кристаллическое вещество без вкуса и запаха с плотностью 1,33 г/см^3 при температуре 20° С, плотность пара по воздуху 11,6. В воде практически не растворяется, но растворим в хлороформе и других галоидированных углеводородах. Температура кипения 412° С. Давление насыщенного пара и летучесть BZ невысоки: даже при температуре 70° С $p_{нас}$ 3,2 · 10^{-5} мм

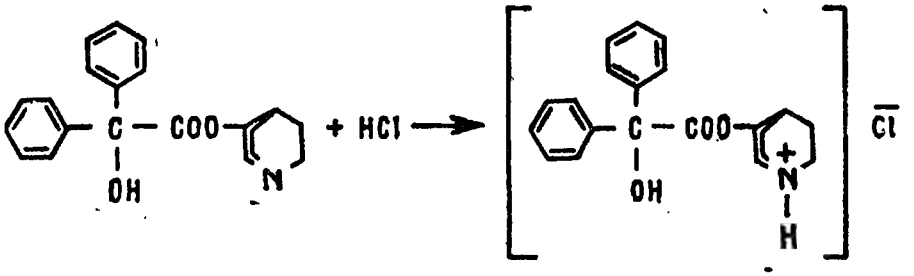
рт. ст., а C_{max} 0,0005 мг/л. Температура плавления 190° С; в литературе встречается значение температуры плавления 168° С для рацемата.

Соединение химически устойчиво, обладает свойствами сложных эфиров и оснований. Гидролиз происходит по уравнению



и зависит от температуры и pH среды. Время гидролиза наполовину при температуре 25° С и pH=7 составляет 3—4 нед, при pH=10 — 7 ч, а при pH=13 — 2 мин.

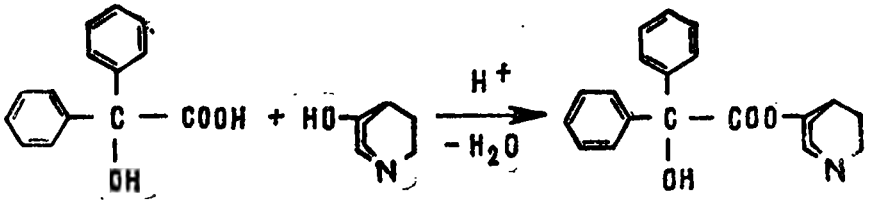
Благодаря нуклеофильному атому азота хинуклидинола BZ образует соли с неорганическими и органическими кислотами, растворимые в воде, например:



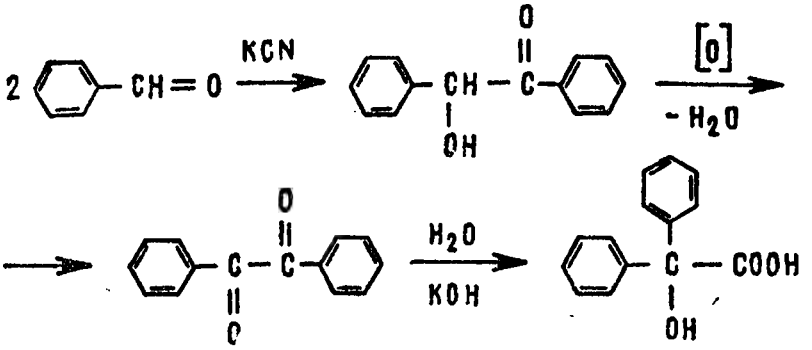
Соли обладают такой же психоактивностью, что и BZ, поэтому могут использоваться в диверсионных акциях по заражению непроточных источников воды, а также продуктов питания.

Вещество BZ достаточно устойчиво к нагреванию и переводится в аэрозольное состояние методом термической возгонки из пиротехнических смесей без заметного разложения.

Получение BZ основано на взаимодействии 3-хинуклидинола с метиловым эфиром бензиловой кислоты или со свободной бензиловой кислотой:

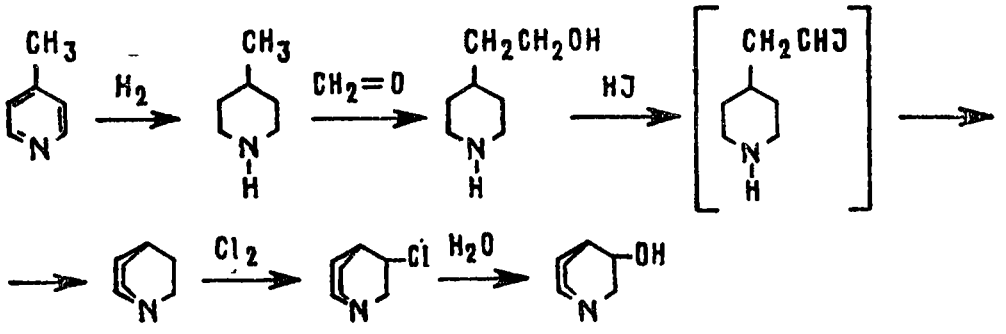


Реакции этерификации бензиловой кислоты или переэтерификации ее метилового эфира хорошо изучены и не представляют препаративных трудностей. Более сложно получение исходных соединений. Бензиловую кислоту можно получить из бензальдегида:



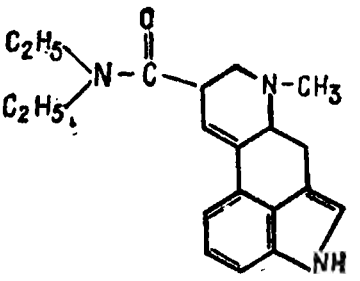
Исходный бензальдегид получают каталитическим окислением толуола, омылением хлористого бензилидена или взаимодействием бензола с окисью углерода в присутствии треххлористого алюминия и хлористого водорода.

Сырьем для 3-хинуклидинола служит 4-пиколин, который последовательно превращают в соответствии со схемой:



Именно малая доступность бензиловой кислоты и 3-хинуклидинола обусловливает дороговизну BZ: в 1970 г. 1 кг BZ стоил 44 доллара США при стоимости 1 кг GB около 4 долларов.

Надежной защитой органов дыхания от аэрозоля BZ служит противогаз. Помощь пораженным может быть оказана только в медицинских учреждениях, поскольку необходим точный диагноз отравлений, чтобы применить необходимые лекарственные средства. Для уничтожения BZ пригодны окислители или растворы щелочей в подходящих растворителях, лучше при нагревании или кипячении.



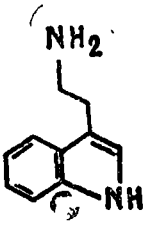
Мол. масса 323,44

Химические названия: N, N-диэтиламид лизергиновой кислоты; N, N-диэтиллизергоиламид.

Условные названия и шифры: LSD; LSD-25; Lysergide, Delysid.

Диэтиламид лизергиновой кислоты впервые был получен в 1938 г. А. Гофманом (Швейцария). Первые публикации об LSD, его аналогах и их психотропном действии относятся к 1943 г. Несмотря на высокую физиологическую активность, соединение не было принято на вооружение иностранных армий из-за малой доступности. В случае разработки приемлемых для крупномасштабного производства способов получения LSD, несомненно, займет свое место в арсенале химического оружия.

Биохимический механизм действия LSD сложен и еще не до конца выяснен. Диэтиламид лизергиновой кислоты является структурным аналогом серотонина — одного из переносчиков нервного возбуждения как в синапсах головного мозга, так и на периферии, в системе приема информации:



В связи с этим обнаружены изменения в функционировании различных систем организма. При отравлении LSD наблюдаются самые разнообразные симптомы поражения — от нарушений со стороны психики до расстройств вегетативной нервной системы.

Так, передавая нервные импульсы в синапсах головного мозга, серотонин регулирует состояние отдыха, сна и накопления энергии. Диэтиламид лизергиновой кислоты же, обладая четко выраженным антисеротонинным действием, нарушает эти процессы, что является причиной галлюцинаций. При этом LSD, по-видимому, выступает в роли малоспецифичного серотонинолитика (ве-

щества, блокирующего рецепторы синапсов, в которых медиатором является серотонин), подобно холинолитику BZ в системе передачи нервных импульсов с участием ацетилхолина.

Кроме того, для LSD характерна ингибирующая способность по отношению к ферменту моноаминооксидазе (МАО) серотонина и к МАО других медиаторов нервной системы, например МАО γ-аминомасляной кислоты, МАО гистамина, МАО норадреналина. Все это значительно усложняет поражение организма диэтиламидом лизергиновой кислоты и затрудняет выбор методов лечения пораженных.

Психотомиметическое действие LSD проявляется при попадании его в желудочно-кишечный тракт, при вдыхании аэрозолей, при проникновении в кровь через раны и при всасывании через кожу. Из крови LSD очень быстро, уже через несколько минут, переходит во внутренние органы, в том числе свыше 70% в кишечник и всего 0,02% в головной мозг. Однако и этого количества достаточно, чтобы вызвать серьезные расстройства центральной и периферической нервной системы. Характерно, что местного действия LSD на те органы и ткани, через которые он попадает в организм, не отмечается. Выделяют три стадии отравления LSD: начальную, стадию психоза и заключительную.

Начальная стадия характеризуется прежде всего неприятными субъективными ощущениями. Через 15—20 мин после поступления LSD в организм отмечается чувство стеснения, усталости, внутренней взбудораженности, часто тревоги, головокружение и головная боль, неприятные боли в области сердца, похолодание и дрожание рук. Одновременно наблюдаются разнообразные вегетативные расстройства — покраснение или, напротив, побледнение кожи, чувство жара или холода, потливость, усиленное слюно- и слезоотделение, тошнота. Зрачки глаз расширяются, речь теряет стройность, пульс становится учащенным, дыхание — замедленным. Нарушение координации движений приводит к неуверенной походке, неуверенному взятию предметов. Продолжительность начальной стадии в зависимости от дозы и способа поступления LSD в организм от 40 мин до 1,5 ч.

Психические расстройства начинаются с изменений эмоционального настроения и поведения, которые зависят от психического склада людей. У одних возникают

настороженность, подавленное настроение, депрессия, у других — эйфория, то есть патологически повышенное настроение, сопровождаемое дурашливостью и беспричинным смехом. Пораженные могут быть вялыми и безынициативными, либо, наоборот, не в меру активными и подвижными. Постепенно появляются иллюзорные и искаженные восприятия окружающего мира. Например, пятна на стене или трещины воспринимаются в виде различных сооружений, окружающие люди и предметы представляются в искаженном, деформированном виде и кажутся окрашенными в яркие, несвойственные им цвета. Обычно возникают зрительные галлюцинации в виде ярко окрашенных пестрых образов или картин. Они дополняются слуховыми, обонятельными и осязательными галлюцинациями, которые в свою очередь вызывают определенные зрительные иллюзии. Часты явления синестезии (смешения восприятий), когда пораженному кажется, что он обоняет музыку, слышит звук цвета или ощущает прикосновение запаха.

Возникает иллюзия раздвоения личности: пораженный фиксирует происходящие с ним и вокруг него события, но считает, что все это относится не к нему. Одновременно теряется ориентировка в пространстве и времени, на фоне нарушений мышления и речи обычно ослабевают умственные способности пораженного.

В период психоза настроение пораженных может неоднократно меняться от эйфории к депрессии и наборот. Многие из пораженных начинают страдать манией преследования, становятся недоверчивыми и враждебно настроенными, повышенно чувствительными к любому прикосновению к ним. Их агрессивность особенно возрастает к концу стадии психических расстройств, которая продолжается 5—8 ч с максимумом через 2—4 ч после поражения. Состояние сознания пораженных LSD квалифицируется как оглушенность различных степеней. Память страдает только при сильных отравлениях, поэтому пораженные после выздоровления большей частью могут описать свои ощущения.

В заключительной стадии происходит постепенное исчезновение соматических и вегетативных расстройств. Эта стадия длится 16—18 ч, иногда 1,5—2 сут.

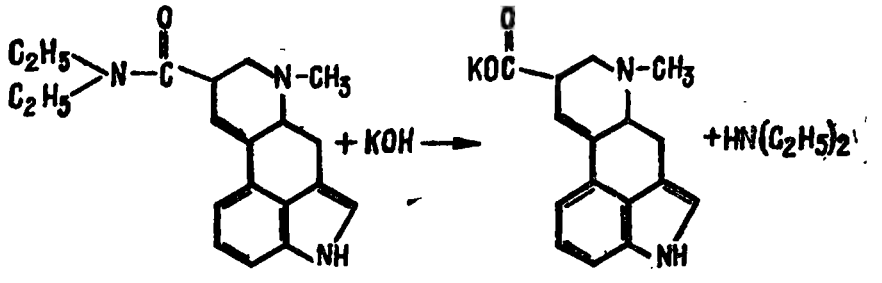
Кумулятивного действия у LSD не обнаружено, хотя после многократных отравлений небольшими дозами наблюдались длительные периоды психозов. Привыкания к LSD также не отмечено.

Минимально действующая доза LSD, вызывающая признаки психоза, 0,0005 мг/кг, что соответствует 0,035 мг на человека. Однако уже в дозах, превышающих 0,02 мг на человека, возможны вегетативные расстройства. Оптимальная психотомиметическая доза при пероральном введении ID_{50} 0,002 мг/кг или 0,15 мг на человека, однако для людей, не употребляющих алкоголь, она составляет 0,1—0,2 мг, а для употребляющих — 0,3—0,5 мг на человека. Ингаляционные дозы аэрозолей примерно такого же порядка. Смертельная токсодоза для человека (интерполированная) LD_{50} 1—5 мг/кг.

Диэтиламид лизергиновой кислоты представляет собой твердое вещество, не имеющее цвета, вкуса и запаха, кристаллизуется в виде призм. В воде практически не растворяется, температура плавления 83° С.

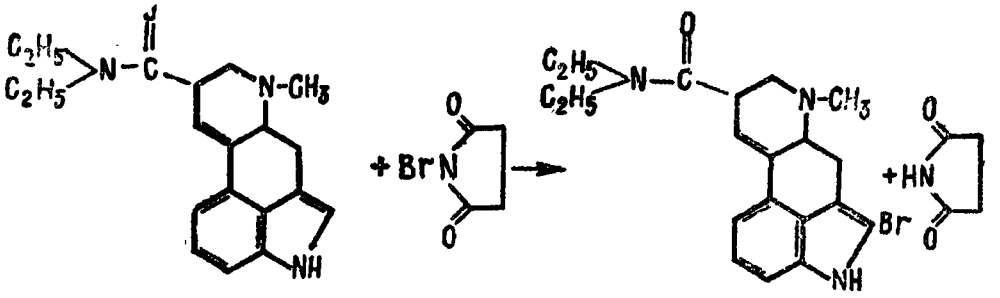
Химически LSD относительно стабилен, однако чувствителен к действию света. Как амин, он образует соли с неорганическими и органическими кислотами, как правило, хорошо растворяющиеся в воде. Большинство солей в водных растворах сохраняют физиологическую активность исходного LSD и могут использоваться, в частности, для заражения воды. Так, соль LSD с винной кислотой (тартрат) с температурой плавления 198—200° С в виде 0,5% водного раствора длительное время остается психоактивной.

При комнатной температуре LSD очень медленно гидролизуется с отщеплением диэтиламина. В щелочной среде гидролиз ускоряется, однако для полного разложения LSD необходимо кипячение его в течение 1 ч в 7% растворе КОН:

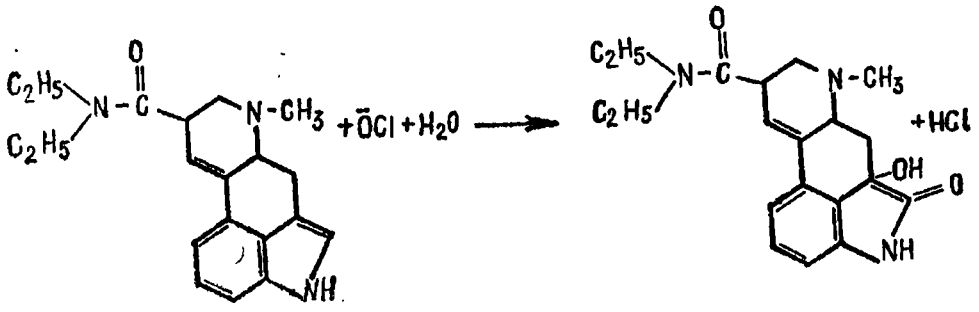


Продукты гидролиза физиологически неактивны.

LSD реагирует с галогенирующими средствами с потерей галлюциногенного действия. В реакцию с ним вступают хлорамины, хлор- и бромсукцинимид и другие, даже более слабые галогенирующие вещества:



К полной потере физиологической активности ведет окисление LSD. Так, при взаимодействии LSD с гипохлоритами образуется диэтиламид 2-оксо-3-окси-2,3-дигидролизергиновой кислоты, не обладающий ни галлюциногенным, ни антисеротонинным действием:



LSD термически неустойчив и разлагается уже при температуре плавления.

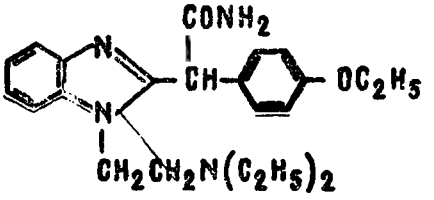
Диэтиламид лизергиновой кислоты получают взаимодействием природной лизергиновой кислоты с диэтиламином. В свою очередь, лизергиновую кислоту наряду с другими эргоалкалоидами выделяют из спорыньи, которую выращивают на ржи, зараженной грибком Claviceps purpurea. Мировая продукция природных алкалоидов спорыньи до настоящего времени измерялась килограммами в год, поэтому стоимость полусинтетического LSD довольно высока. За рубежом изучается возможность культивирования грибка — продуцента спорыньи на питательной среде.

6.4. ДРУГИЕ ИНКАПАСИТАНТЫ

Количество психотропных веществ, потенциально пригодных для военного применения, среди психоактивных соединений настолько велико, что не представляется возможным даже просто перечислить их. Достаточно отметить, что BZ был выбран среди десятков тысяч галлюциногенов.

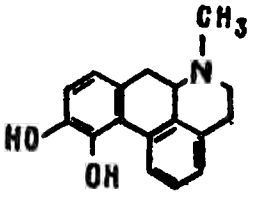
В зарубежной литературе прослеживаются и иные направления работы в области инкапаситантов, в частности исследование веществ, способных вызывать у здоровых людей дискомфорт и временную физическую нетрудоспособность. Одни из них резко изменяют артериальное давление, что ведет к одноцветному зрению и даже к временной слепоте. Другие вещества вызывают нарушение равновесия или понижение температуры тела. Известны химические соединения, в малых дозах лишающие человека способности передвигаться, обладающие рвотным действием, приводящие к ощущению нестерпимой боли в местах контакта с кожей и к другим объективно определяемым или субъективным проявлениям дискомфорта.

Обездвиживающим действием в дозах 0,001 мг/кг обладает, например, соединение формулы:



Физическое бессилие проходит через непродолжительное время. Смертельная токсодоза вещества на три порядка выше выводящей из строя.

Апоморфин и некогорые его производные в дозах 0,0005—



Апоморфин

0,01 мг/кг обладают рвотным действием, которому предшествуют признаки «морской болезни» (бледность, холодный пот, тошнота). Рвота начинается спустя 3—10 мин после введения яда и продолжается приступообразно около 1 ч, после чего развивается общая, быстро проходящая слабость.

Вещество SN (возможно, хлоргидрат 1-(1-фенилциклогексил-1)-пиперидина) в дозах 0,03—1 мг/кг после периода скрытого действия (≈ 1 ч) вызывает периодическую резкую смену состояний возбуждения и депрессии, что приводит к быстрой утомляемости организма. Максимальное развитие психоза, сопровождающееся признаками шизофрении, наступает через 8—10 ч после поступления SN в организм

Глава 7

РАЗДРАЖАЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА (ИРРИТАНТЫ)

7.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

К раздражающим веществам относятся химические соединения, в незначительных концентрациях вызывающие кратковременную потерю живой силой боеспособности вследствие раздражения слизистых оболочек глаз, верхних дыхательных путей и иногда кожных покровов. В США и ряде других зарубежных стран их называют ирритантами (от англ. irritant — раздражающее вещество).

Смертельное действие для ирритантов нехарактерно и возможно только при поступлении в организм очень высоких доз этих веществ, в десятки — сотни раз превышающих минимально и оптимально действующие дозы. Выведение живой силы из строя с помощью ирритантов достигается в результате воздействия на людей их пара или аэрозоля, отсюда токсикологические характеристики раздражающих веществ выражаются значениями Ct — чаще всего ICt_{50} и LCt_{50}.

Основное боевое назначение ирритантов состоит в том, чтобы в результате систематического и длительного их применения вынудить войска противника находиться в средствах защиты органов дыхания и в укрытиях, физически и психически измотать их, стеснить маневр, затруднить управление и в конечном счете снизить их боеспособность. В бою применение ирритантов считается оправданным только в тех случаях, когда противник имеет слабую химическую дисциплину или не обеспечен исправными противогазами. Не исключено применение раздражающих веществ в тактических смесях с другими отравляющими веществами.

Важное значение придается раздражающим веществам как средству запугивания и деморализации беззащитного населения, разгона митингов и демонстраций. Ирританты состоят на вооружении полиции во многих капиталистических странах и потому нередко классифицируются как полицейские ОВ. Некоторые раздражающие вещества используются в качестве учебных ОВ.

Учитывая основное назначение ирритантов — вызвать изнурение живой силы при минимальном расходе, эффективность каждого раздражающего вещества помимо значений ICt_{50} и LCt_{50} оценивают их начальной и непереносимой концентрациями.

Начальной (пороговой) концентрацией $C_{нач}$ называется минимальная концентрация раздражающего вещества, вызывающая раздражение слизистых оболочек глаз, верхних дыхательных путей или кожи. В атмосфере, содержащей ирритант в начальной концентрации, возможно непродолжительное нахождение живой силы без противогаза.

Непереносимой концентрацией $C_{неп}$ называется концентрация раздражающего вещества в атмосфере, не допускающая даже кратковременного пребывания в ней людей без противогаза. При нахождении в атмосфере с $C_{неп}$ личный состав, не применивший средств защиты, выходит из строя через 3—5 мин.

Таким образом, раздражающие вещества относятся к быстродействующим веществам. В то же время они являются, как правило, кратковременно действующими, поскольку после применения соответствующих средств защиты или после выхода из зараженной атмосферы признаки отравления проходят через минуты — десятки минут.

Вплоть до окончания второй мировой войны все раздражающие вещества делили на две группы: лакриматоры и стерниты.

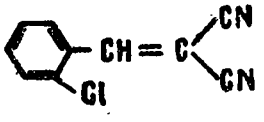
К **лакриматорам**, или слезоточивым веществам (от лат. lacrima — слеза), относят соединения, действующие на чувствительные нервные окончания слизистых оболочек глаз и вызывающие обильное слезотечение. При контакте с поверхностью кожи в высоких концентрациях возможно развитие эритемы. Жжение и зуд кожи, особенно потной или разгоряченной, являются первыми признаками, которые наступают сразу после попадания в зараженную атмосферу. Раздражения кожи

лакриматорами обычно не требуют серьезного лечения и быстро проходят. Типичными представителями лакриматоров являются агенты CN (хлорацетофенон) и PS (хлорпикрин). Последний прежде относили также к ОВ удушающего действия.

Стернитами, или чихательными веществами (от греч. **sternon** — грудь, грудина), называют химические соединения, преимущественно действующие на чувствительные нервные окончания слизистых оболочек верхних дыхательных путей и вызывающие раздражение полости носоглотки, сопровождаемое неудержимым чиханием, кашлем и загрудинными болями. Одновременно раздражаются глаза, поражается поверхность кожи, затрагивается центральная нервная система. Такие сопутствующие явления, как тошнота, позыв к рвоте, головная боль и боли в челюстях и зубах, ощущение давления в ушах, указывают на вовлечение в процесс придаточных пазух носа. В тяжелых случаях возможны поражения дыхательного тракта, приводящие к токсическому отеку легких. Следствиями воздействия на нервную систему являются слабость в ногах, боли в суставах и мышцах, а при тяжелых отравлениях — судороги, временная потеря сознания и иногда паралич различных групп мышц. После пребывания в атмосфере с высокими концентрациями стернитов возникают эритемы кожи, нередки опухоли и даже пузыри. Однако в отличие от ОВ кожно-нарывного действия поражения кожи стернитами легко поддаются лечению и не переходят в заболевания общего характера. Типичными представителями стернитов являются агенты DM (адамсит), DA (дифенилхлорарсин) и DC (дифенилцианарсин).

В настоящее время деление раздражающих веществ на лакриматоры и стерниты в определенной мере устарело. На вооружение иностранных армий приняты новые ирританты, раздражающие как глаза, так и дыхательные пути. К ним относятся, в частности, агенты CS и CR. Успешно ведутся также поиски так называемых кожных ирритантов, вызывающих преимущественно раздражение и поражения незащищенных участков кожи.

7.2. ВЕЩЕСТВО CS

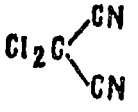


Мол. масса 188,62

Химические названия: динитрил *о*-хлорбензилиденмалоновой кислоты; динитрил 2-хлорбензилиденмалоновой кислоты; 2-хлорбензилиденмалонодинитрил; *о*-хлорбензальмалононитрил; 2-хлорбензальмалононитрил; 1, 1-дициан-2-(2-хлорфенил)этилен; α-циан-β-(*о*-хлорфенил)акрилонитрил.

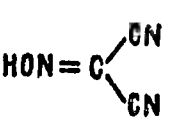
Условные названия и шифры: CS (США, Великобритания); ОСВМ, СВ (Франция).

Вещество CS впервые получено в 1928 г. Б. Корзоном и Р. Стаутоном (США). Вопрос о его военном использовании рассматривался в Великобритании и США еще в 30-е годы, когда было замечено раздражающее действие соединений с двумя нитрильными группами у одного атома углерода, в частности динитрилов дихлор- (*а*) и оксималоновой кислот (*б*), изонитрозо- (*в*) и этоксиметилиденмалоновой кислоты (*г*):

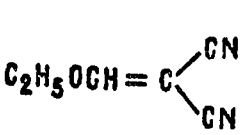


а

б



в



г

Тогда же тщательно исследовались галоидзамещенные бензальмалононитрилы, из которых в качестве ОВ было выбрано вещество CS. К началу 50-х годов в британском исследовательском центре Портон-Даун были отработаны технология и способы применения CS, а на заводе в Нэнскъюке (графство Корнуэлл) организовано его производство. Динитрил *о*-хлорбензилиденмалоновой кислоты вскоре был принят на вооружение британской полиции. В 1954 г. CS приняли на вооружение полиция и национальная гвардия США, а в 1961 г. — и американская армия.

В 1962 г. США начали поставку CS в южновьетнамскую армию, которая уже в декабре 1964 г. применила его под руководством американских советников в боевых действиях против народных вооруженных сил освобождения и партизан Южного Вьетнама.

С 1965 г. CS и рецептуры на его основе начали широко применяться американскими войсками. В общей сложности в период с 1965 по 1972 г. армия США израсходовала в Южном Вьетнаме 6800 т CS.

Опыт использования CS во Вьетнаме, а также применение его полицией многих стран для разгона демонстраций и наведения общественного порядка показал, что CS, являясь эффективным ирритантом, обладает тератогенными свойствами. В связи с этим в 1973 г. он был снят с вооружения полиции.

Вещество CS применяется в виде аэрозоля с помощью боеприпасов взрывного действия и диспергирующих устройств, а также в виде пиротехнических смесей, содержащих 40—50% действующего агента. На вооружении армии США состоят 105-мм и 155-мм артиллерийские снаряды и авиационные химические бомбы в снаряжении CS с дистанционными взрывателями, сбра-

сываемые и несбрасываемые авиационные кассеты, заполненные «курящимися» шашками с CS, ручные гранаты и патроны для сигнальных пистолетов, а также механические генераторы аэрозолей, позволяющие применять рецептуры CS. Все боеприпасы по табельности относятся к группе А. Они кодируются одним красным кольцом и маркируются надписью «CS TAC» (гранаты и патроны — надписью «CS RIOT»).

Рецептуры или тактические смеси на основе CS предназначены для создания стойкого аэрозоля ОВ методом распыления. Рецептура CS-1 содержит 5% силикагеля, предотвращающего комкование CS, и представляет собой микроскопически тонкий порошок, сравнимый с тальковой пудрой. Она сохраняет поражающее действие до 5 сут. Рецептура CS-2 — это смесь CS-1, обработанная водоотталкивающим силиконом, благодаря чему она приобретает повышенную сыпучесть, устойчивость к метеорологическим воздействиям и способность продолжительное время находиться в приземном слое атмосферы. Рецептура CS-2 сохраняет раздражающие свойства до 1,5 мес после применения.

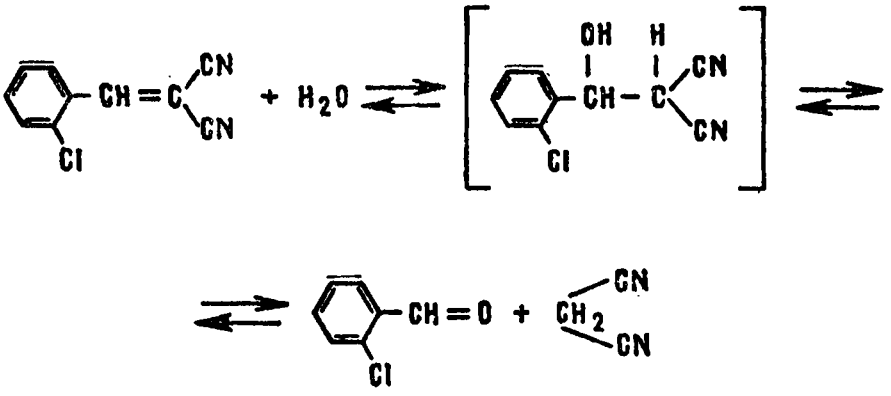
Аэрозоль CS оказывает сильное раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, которое проявляется в виде обильного слезотечения, мучительного жжения в области носоглотки и загрудинных болей. Часто поражение сопровождается носовыми кровотечениями, конъюнктивитом и покраснением кожи, особенно влажной. При выходе из зараженной зоны явления раздражения слизистых оболочек проходят через 5—15 мин, интенсивность конъюнктивита начинает снижаться через 25—30 мин, а эритемы кожи продолжают сохраняться несколько часов. Первые признаки поражения появляются при $C_{вач}$ 0,002 мг/л. Концентрация 0,005 мг/л непереносима в течение 1 мин. Значение ICt_{50} 0,02 мг · мин/л. При значениях Ct 2,7 мг · мин/л отмечаются поражения легких. В случае вдыхания аэрозоля CS, образующегося из пиротехнических смесей, значение LCt_{50} 61 мг · мин/л.

Динитрил *о*-хлорбензилиденмалоновой кислоты — это твердое, бесцветное вещество со специфическим, похожим на перец вкусом, плотность 1,04 г/см^3, плотность пара по воздуху 6,5. Растворимость CS в воде 0,01% при температуре 30° С, однако он легко растворяется в водном растворе кислого сульфита натрия. Среди органических веществ хорошими растворителями для CS яв-

ляются бензол, хлороформ, ацетон, диоксан. Несколько хуже он растворяется в спирте, эфире, четыреххлористом углероде и нерастворим в петролейном эфире. Температура кипения 315° С (с частичным разложением), давление насыщенного пара $9{,}75 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. при температуре 20° С, максимальная концентрация пара при температуре 20° С 0,00012 мг/л, температура плавления 95° С.

Вещество CS химически устойчиво. В подавляющем большинстве его реакций затрагивается двойная этиленовая связь, способная присоединять нуклеофильные реагенты. Циан-группы, связанные с электрофильной *о*-хлорбензилиденовой группировкой, не склонны к присоединению с разрывом тройных связей и в отличие от циан-групп в динитриле малоновой кислоты имеют псевдогалоидангидридный характер.

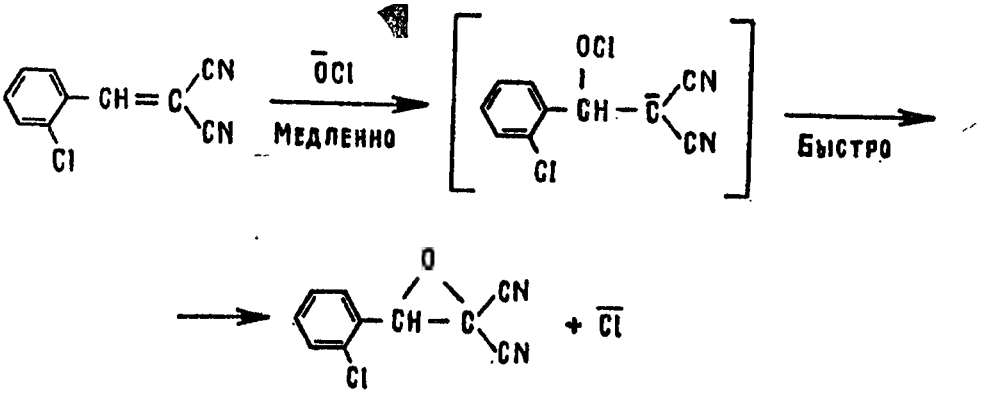
Гидролиз CS из-за плохой растворимости в воде происходит очень медленно. В нейтральных водно-спиртовых растворах скорость гидролиза также невысока, но заметно увеличивается при нагревании. При температуре 30° С CS гидролизуется в 95% спирте на 50% за 95 мин, на 99% — за 635 мин, а при температуре 40° С — на 50% за 40 мин и на 99% — за 265 мин. Скорость гидролиза возрастает по мере разбавления спирта водой до 50%. При дальнейшем разбавлении водой реакция замедляется вследствие уменьшения растворимости CS. Гидролиз происходит по уравнению:



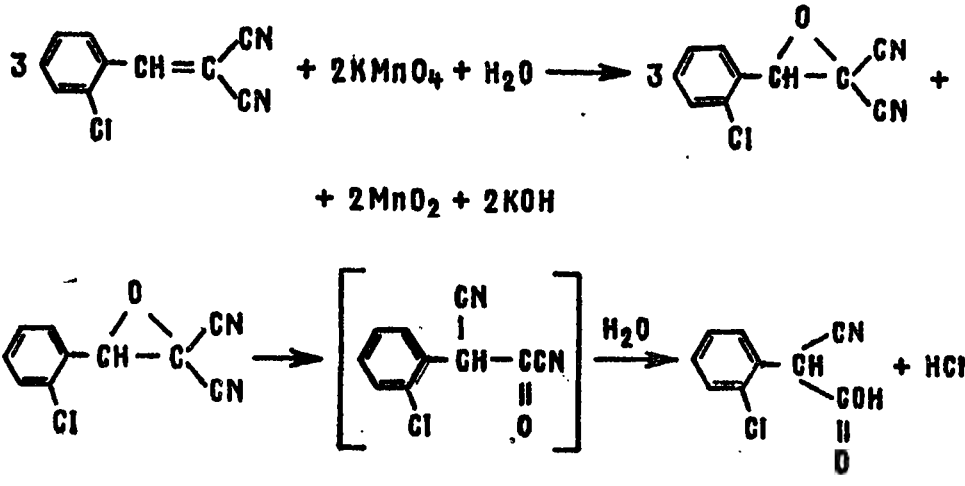
Разбавленные щелочи ускоряют гидролиз. Кислоты замедляют его, потому что уменьшают нуклеофильность воды и затрудняют ее присоединение по двойной этиленовой связи. Способность CS к гидролизу в щелочных водно-спиртовых растворах можно использовать как для дегазации ОВ, так и для его определения, поскольку

выделяющийся малонодинитрил в этих условиях легко конденсируется с различными карбонильными соединениями, в том числе и с образованием красителей.

Вещество CS реагирует с окислителями (перекисью водорода, гипохлоритами, перманганатом калия и др.), превращаясь в зависимости от условий процесса в различные продукты. Гипохлориты окисляют его до эпоксипроизводного, которое также обладает раздражающим действием:



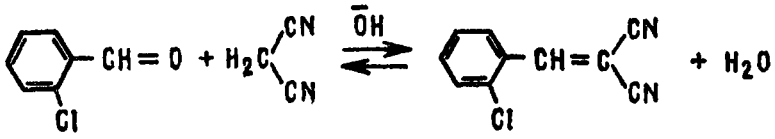
Реакция с избытком перманганата калия происходит более глубоко, затрагивая и циан-группы:



Реакцию осуществляют в органических растворителях. Среди продуктов реакции обнаруживаются также *о*-хлорбензойная кислота и другие вещества. Все они не обладают раздражающими свойствами.

Вещество CS термически устойчиво до температуры 300° С. Оно начинает заметно разлагаться вблизи температуры кипения, а при температуре 625° С деструктируется за 15—20 с.

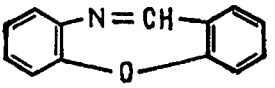
Вещество CS получают конденсацией *о*-хлорбензальдегида с малонодинитрилом в присутствии каталитических количеств оснований в различных растворителях:



Эта реакция открыта в 1896 г. Э. Кневенагелем и хорошо изучена. Варианты ее осуществления различаются применяемыми катализаторами и растворителями. Выход CS 85%.

Для защиты от CS применяют противогаз. В некоторых случаях (жаркая погода; применение ОВ по войскам, получившим тяжелую физическую нагрузку) необходимы средства защиты кожи. Уничтожают CS кипячением в водно-спиртовых растворах щелочей.

7.3. ВЕЩЕСТВО CR



Мол. масса 195,22

Химические названия: дибенз[в, f] [1, 4]оксазепин; дибенз[в, f]-1, 4-оксазепин; шифр в армиях США и Великобритании — CR.

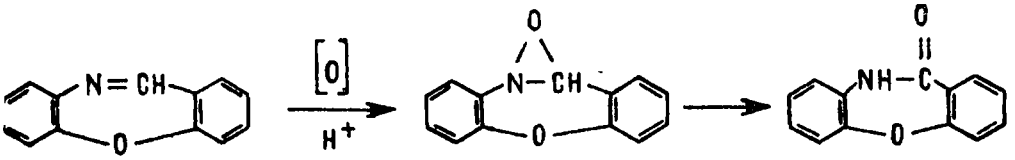
Дибенз[в, f][1, 4]оксазепин впервые получили в 1962 г. Р. Хиггинботтом и Г. Сушицкий (Швейцария). Они же обратили внимание на его раздражающее действие. Соединение было отобрано в качестве потенциального полицейского ОВ в британском исследовательском центре Портон-Даун в начале 70-х годов с целью замены CS, у которого неожиданно были обнаружены тератогенные свойства. В 1973 г. дибенз[в, f] [1, 4]оксазепин под шифром CR был принят на вооружение полиции и армии Велнкобритании, а затем и США. Применяется в виде тонкодисперсного аэрозоля в чистом виде, в виде пиротехнических смесей или растворов.

Вещество CR обладает сильным раздражающим действием на глаза, носоглотку и кожу. При контакте аэрозоля со слизистыми оболочками глаз возникают обильное слезотечение, резь в глазах; возможна временная потеря зрения. Вдыхание аэрозоля вызывает сильный кашель, чихание и насморк. При попадании на кожу степень поражения определяется дозой CR и влажностью кожи. При дозе сухого CR 2 мг через 10 мин

наблюдается покраснение кожи. Доза 5 мг сухого или 0,5 мг увлажненного CR уже через 5 мин вызывает ощутимое раздражение и эритему кожи. Для достижения подобного эффекта необходимо попадание на кожу около 10 мг CS. Если же на тело попадет 20 мг CR, то возникают сильное жжение кожи и нестерпимая боль, сравнимая с болью от ожога второй степени. По сравнению с CS и CN эритема проходит быстрее: болевые ощущения и покраснение исчезают через 15—30 мин после удаления ОВ.

По раздражающему действию CR сильнее, чем CS. Начальная концентрация 0,0002 мг/л, непереносимая— 0,003 мг/л. Значение ICt_{50} 0,005 мг · мин/л. Смертельное действие для CR нехарактерно. Ориентировочное значение LCt_{50} 350 мг · мин/л, т. е. в 35—40 раз выше, чем у CN.

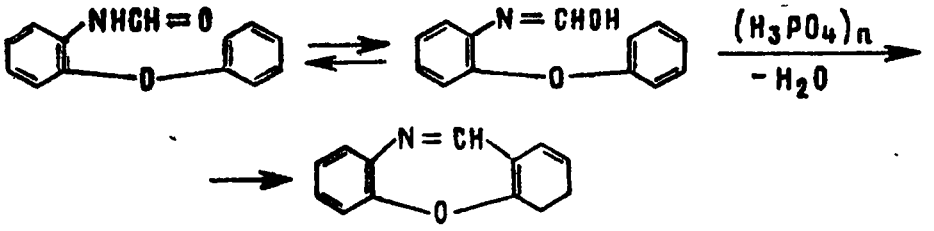
CR — порошкообразное вещество желтого цвета с плотностью около 1 г/см^3. Плотность пара по воздуху 6,7. Соединение растворяется в спиртах, эфире, растворимость его в воде незначительна и составляет 0,008% при температуре 20° С. Расчетная температура кипения 339° С, максимальная концентрация пара при температуре 20° С 0,0012 мг/л, температура плавления 72° С. Дибенз [в, f]-1, 4-оксазепин химически относительно стабилен. Его молекула представляет собой сопряженную систему с сильной положительной поляризацией атома углерода в положении 11, связанного двойной связью с азотом. Благодаря этому CR вступает в реакции с нуклеофильными реагентами. В частности, он легко взаимодействует с любыми окислителями (перекисью водорода, хлораминами, гипохлоритами, перманганатом калия и др.). В результате реакции образуется смесь продуктов, не обладающая раздражающими свойствами. Среди них идентифицирован 11-оксо-10, 11-дигидродибенз[в, f][1, 4]оксазепин:



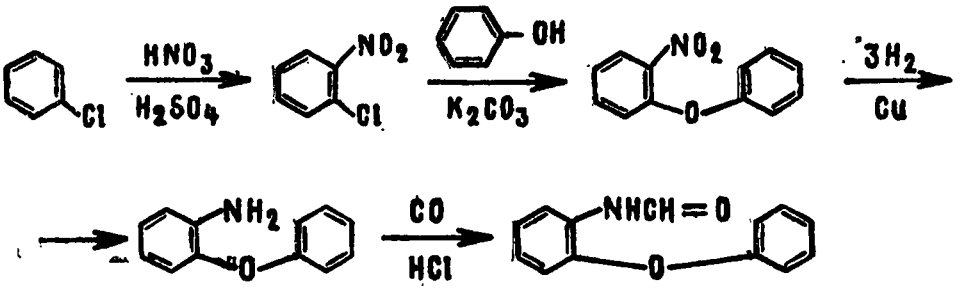
Реакция может быть использована для уничтожения CR.

Для получения CR пользуются реакцией циклодегидратации *о*-формиламинодифенилового эфира в присут-

ствии дегидратирующих агентов, например полифосфорных кислот, открытой в 1893 г. А. Бишлером и Б. Наперальским:



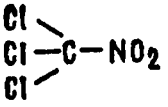
Исходный простой эфир получают в несколько стадий из хлорбензола по схеме:



Хлорбензол доступен и широко используется в качестве растворителя и промежуточного продукта органических химических и фармацевтических синтезов. Все стадии его превращений также хорошо отработаны.

7.4. ДРУГИЕ ВЕЩЕСТВА РАЗДРАЖАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ

7.4.1. Вещество PS



Мол. масса 164,38

Химические названия: трихлорнитрометан; нитрохлороформ.

Условные названия и шифры: хлорпикрин; PS, Vomiting Gas (США); Klop (Германия).

Вещество PS впервые было получено в 1848 г. Дж. Стенгаузом (Великобритания), который и дал ему укоренившееся название «хлорпикрин». В середине 1916 г. хлорпикрин был успешно применен Германией в смеси с дифосгеном на поле боя. Он преодолевал применявшиеся в то время «влажные противогазы», поэтому вскоре начал производиться всеми воюющими странами.

Чаще всего PS применяли не самостоятельно, а в тактических смесях с маскирующими запах, дымообразующими и отравляющими

веществами (с сероводородом, четыреххлористым оловом, хлором, фосгеном, дифосгеном). Появление угольных противогазов уже в первую мировую войну обесценило PS как боевое ОВ. Однако он до настоящего времени производится в промышленном масштабе и во многих армиях мира используется для обучения войск действиям в условиях химического заражения атмосферы, а также для проверки исправности и правильности подгонки противогазов. В армии США существует в качестве учебного ОВ раствор хлорацетофенона в хлорпикрине.

В мирных целях хлорпикрин применяют для фумигации почвы и зернохранилищ. Пар хлорпикрина в концентрации 0,8 мг/л вызывает гибель жуков амбарного долгоносика, а в концентрации 4 мг/л — 95% гибель малого мучного хрущака. Концентрация хлорпикрина 5 мг/л абсолютно смертельна для постельного клопа.

Хлорпикрин вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей в концентрации 0,01 мг/л (у некоторых людей — 0,002 мг/л). Оно проявляется в виде жжения, рези и боли в глазах, смыкания век, слезотечения и мучительного кашля. Концентрация 0,05 мг/л является непереносимой и вызывает кроме приведенных признаков реакции рефлекторного характера в виде тошноты и рвоты. ICt_{50} 0,2 мг×мин/л. В дальнейшем развиваются быстро нарастающий отек легких, а также кровоизлияния во внутренних органах и в сердечной мышце. Относительная токсичность при ингаляции LCt_{50} 20 мг · мин/л.

Вещество PS представляет собой бесцветную, сильно преломляющую свет жидкость с характерным резким запахом. Под действием света постепенно желтеет, а затем приобретает желто-зеленую окраску. Плотность жидкости при температуре 20° С 1,6579 г/см³, плотность пара по воздуху 5,7. Растворимость PS в воде 0,16% при температуре 25° С и уменьшается при нагревании. С большинством органических растворителей PS смешивается во всех соотношениях. Он растворяется также в четыреххлористом олове, четыреххлористом кремнии, во многих ОВ (ФОВ, иприте, дифосгене и др.). Температура кипения 113° С, давление насыщенного пара 18,31 мм рт. ст. при температуре 20° С, максимальная концентрация пара при этой температуре 184 мг/л, температура замерзания минус 69,2° С.

В соответствии с химическим строением для PS возможны как реакции обмена атомов хлора и нитрогруппы на другие заместители, так и реакции восстановления азота или углерода. В реакциях обмена, из которых наиболее интересны гидролиз, действие щелочей и алкоголятов, PS малоактивен. Водой он практически не

гидролизуется и даже при кипячении в течение 1 ч разлагается только 0,21% вещества. На ярком свету гидролиз несколько ускоряется и сопровождается образованием трех кислот: соляной, азотистой и угольной:

$$Cl_3CNO_2 + 2H_2O \longrightarrow 3HCl + HNO_2 + CO_2$$

Водные и разбавленные водно-спиртовые растворы кислот и щелочей также плохо реагируют с PS. Только при нагревании в спиртовых растворах щелочей происходит его полное разложение:

$$Cl_3CNO_2 + 6NaOH \longrightarrow 3NaCl + NaNO_2 + Na_2CO_3 + 3H_2O$$

Поскольку в реакционной смеси содержатся алкоголят-анионы, побочно образуются соответствующие тетраалкиловые эфиры ортоугольной кислоты:

$$Cl_3CNO_2 + 4C_2H_5ONa \longrightarrow C(OC_2H_5)_4 + 3NaCl + NaNO_2$$

В случае использования спиртовых растворов алкоголятов натрия или калия последняя реакция становится основной и, поскольку хлор отщепляется количественно, она может применяться в аналитических целях.

Очень разнообразны реакции восстановления PS, которые могут осуществляться как по азоту, так и по углероду. Водно-спиртовой раствор сульфита натрия или раствор сернистого газа в спирте при комнатной температуре разлагают PS до нетоксичных веществ:

$$Cl_3CNO_2 + 3Na_2SO_3 + H_2O \longrightarrow O_2NCH(SO_2OH)_2 + 3NaCl + NaHSO_4$$

$$Cl_3CNO_2 + 3SO_2 + 4H_2O \longrightarrow O_2NCH(SO_2OH)_2 + 3HCl + H_2SO_4$$

Реакция может найти применение для дегазации PS в закрытых помещениях и транспортных средствах.

Энергично происходит восстановление PS сернистым натрием в водных, водно-спиртовых, но лучше в спиртовых растворах в нейтральной или слабоосновной среде. Молекулы PS подвергаются при этом полной деструкции с выделением разнообразных твердых, жидких и газообразных продуктов: нитрита и хлорида на-

трия, серы, сероуглерода, сероокиси углерода, азота и его окислов, окиси и двуокиси углерода:

$$2Cl_3CNO_2 + 3Na_2S \longrightarrow 3S + N_2 + 2CO_2 + 6NaCl$$

$$2Cl_3CNO_2 + 3Na_2S \longrightarrow 3S + 2NO + 2CO + 6NaCl$$

$$2Cl_3CNO_2 + 3Na_2S \longrightarrow S + 2NO + 2COS + 6NaCl$$

$$Cl_3CNO_2 + 2Na_2S \longrightarrow CS_2 + NaNO_2 + 3NaCl$$

Обработку PS растворами сернистого натрия можно рекомендовать для его дегазации. В отсутствие спирта для этих целей пригодны водные растворы сульфида натрия, однако в этом случае необходима добавка поверхностно-активных веществ.

Хлорпикрин разлагается при нагревании, он также неустойчив к детонации. При кипячении PS скорость его термической деструкции составляет около 1% в сутки. При нагревании до температуры 400—500° С пиролиз происходит количественно:

$$Cl_3CNO_2 \longrightarrow COCl_2 + ClNO$$

В этих условиях оба продукта реакции частично разлагаются дальше:

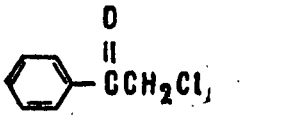
$$COCl_2 \rightleftharpoons Cl_2 + CO$$

$$2ClNO \rightleftharpoons Cl_2 + 2NO$$

Об образовании фосгена при термическом разложении хлорпикрина необходимо всегда помнить в случаях использования последнего для технической проверки правильности подгонки противогазов.

Надежной защитой от PS служит противогаз. Для дегазации ОВ пригодны водно-спиртовые или водные (с добавкой поверхностно-активных веществ) растворы сернистого натрия. В отдельных случаях PS может быть удален из помещений проветриванием.

7.4.2. Вещество CN



Мол. масса 154,6

Химические названия: ω-хлорацетофенон; α-хлорацетофенон; хлорметилфенилкетон; хлористый фенацил; фенацилхлорид; хлорацетилбензол; 2-хлор-1-фенил-1-этанон.

Условные названия и шифры: CN (США); CAP (Великобритания); O-Salz (Германия); Grandite (Франция).

Хлорацетофенон впервые был получен и исследован в 1871 г. Г. Гребе (Франция). В первую мировую войну он был предложен в США для применения в качестве ОВ, но боевой проверки не прошел. Тем не менее в межвоенный период и в годы второй мировой войны в США были созданы производственные мощности по CN и накоплены его запасы. В Германии хлорацетофенон пронзводился тремя заводами (в Ханенберге, Зеельце и Людвигсхафене) с суммарной годовой производительностью 7,2 тыс. т. Запас вещества уже к маю 1943 г. составил 7114 т.

В послевоенное время хлорацетофенон не потерял своего значения. В 60-е годы американская армия применяла его против национальных сил освобождения Южного Вьетнама.

В армии США разработаны рецептуры на основе CN, позволяющие применять его в любое время года с помощью дисперсионных боевых приборов. Рецептуры имеют шифры CNB (смесь 10% CN, 45% CCl_4 и 45% бензола), CNC (смесь 30% CN и 70% $CHCl_3$), CNS (смесь 24% CN, 38% PS и 38% $CHCl_3$). На вооружении состоят ранцевые и съемные механические генераторы аэрозолей. Резервуар ранцевого генератора вмещает 9 кг CN или рецептуры на его основе, а съемного — 40 кг. Съемные генераторы могут устанавливаться на вертолетах или автомобилях. Существуют химические гранаты, снаряженные порошкообразным CN, из которых ОВ переводится в аэрозоль методом взрыва. Боеприпасы в снаряжении CN и его рецептурами относятся по табельности к группе В. Они кодируются одним красным кольцом. Генераторы маркируются надписью «CN TAC», а гранаты — «CN RIOT». Хлорацетофенон входит в состав жидких и твердых учебных рецептур многих армий.

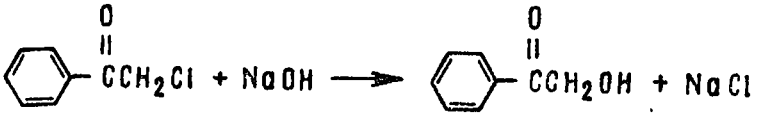
Вещество CN — типичный лакриматор. Слезотечение возникает при $C_{нач}$ 0,0005 мг/л, $C_{неп}$ 0,002 мг/л. При такой концентрации помимо обильного слезотечения возможно раздражение кожи лица и шеи. ICt_{50} 0,08 мг×мин/л, CLt_{50} — 10—11 мг · мин/л.

В чистом виде CN представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с приятным запахом цветущей черемухи. Технический продукт может иметь окраску от соломенно-желтой до серой. Плотность 1,321 г/см^3 при температуре 20° С, плотность пара по воздуху 5,3. Растворимость в воде при температуре 20° С около 0,1%. Он ограниченно растворяется в неполярных и хорошо — во многих полярных растворителях. Температура кипения CN 245° С, давление насыщенного пара при температуре 20° С 0,013 мм рт. ст., летучесть — 0,11 мг/л, температура плавления 59° С.

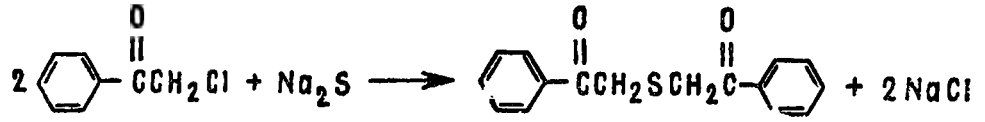
Вещество CN относится к классу замещенных жирноароматических кетонов, которые в целом химически

устойчивы. Хотя CN вступает в реакции, обусловленные наличием в его молекуле атома хлора, полярной карбонильной группы и ароматического ядра, для осуществления этих реакций требуются определенные условия.

Хлорацетофенон практически не реагирует с водой и может даже перегоняться с водяным паром без заметного разложения. Очень медленно взаимодействуют с ним и щелочи в водных растворах. Только при кипячении в спиртовых или водно-спиртовых растворах щелочей он почти количественно гидролизуется до твердого нетоксичного фенацилового спирта:



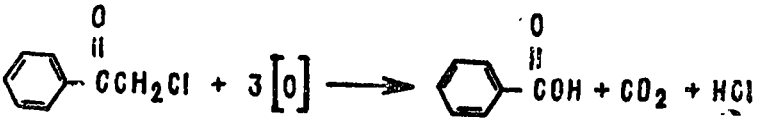
Водно-спиртовые растворы сернистого натрия лучше при нагревании превращают CN в нетоксичный дифенацилсульфид и хлористый натрий:



Реакция используется для дегазации CN и для его определения по хлору.

Для CN известны и другие реакции замещения атома хлора, например взаимодействие с йодидами, роданидами, тиосульфатами, алкоголятами, фенолятами, солями карбоновых кислот и т. п., которые описывают общей схемой:

Под действием сильных окислителей (гипохлоритов, окислов хрома, перманганата калия и т. п.) в органических растворителях CN окисляется главным образом до бензойной кислоты:



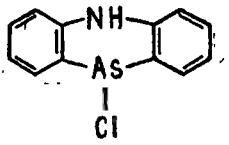
Азотная кислота одновременно окисляет и нитрует CN.

В определенных условиях CN хлорируется в боковую цепь или в ароматическое ядро. Такие хлорпроизводные обладают меньшим слезоточивым действием, чем CN, но приобретают кожно-нарывное действие, поэтому реакции имеют ограниченное значение для целей дегазации.

Хлорацетофенон термически стабилен, плавится и перегоняется при атмосферном давлении без разложения. Нагревание его в течение 15 мин при температуре 300° С вызывает пиролиз 1,5% вещества, при температуре 600° С — 9% и даже при температуре 750° С — не более 32%. Он устойчив к детонации и в расплаве смешивается со взрывчатыми веществами. Эти свойства CN позволяют переводить его в аэрозольное состояние термической возгонкой из пиротехнических смесей и даже из сплавов со взрывчатыми веществами.

Для защиты от аэрозоля CN достаточно надеть противогаз. Для дегазации CN применяют подогретые водно-спиртовые растворы сернистого натрия.

7.4.3. Вещество DM



Мол. масса 277,59

Химические названия: 10-хлор-5, 10-дигидрофенарсазин; дигидрофенарсазинхлорид; хлорфенарсазин; хлористый фенарсазин.

Условные названия и шифры: DM, Adamsit (США); Azin (Германия).

10-Хлор-5, 10-дигидрофенарсазин впервые был получен в 1913 г. фирмой «Байер АГ» (Германия). В 1918 г. он был предложен Р. Адамсом (США) в качестве отравляющего вещества. Название «адамсит», прочно укрепившееся за соединением, первый раз употреблено в работе А. Контарди (1920 г.). И. Матоушек (ЧССР) приписывает первое применение адамсита на поле боя в сентябре 1918 г. французским войскам; по данным З. Франке (ГДР), первой его применила итальянская армия. Информация эта, однако, не вполне достоверна.

В период между первой и второй мировыми войнами DM и другие производные фенарсазина широко исследовались во многих странах. К этому же времени относятся разработки технологии DM, организация его производства, накопление запасов. В США завод по производству DM создан в Эджвудском арсенале. В Германии адамсит получали на заводе концерна «И. Г. Фарбениндустри» в Урдингене. К марту 1945 г. запас адамсита в Германии составлял 3700 т. Небольшие установки по синтезу этого ОВ функционировали в Великобритании, Франции, Италии и Японии.

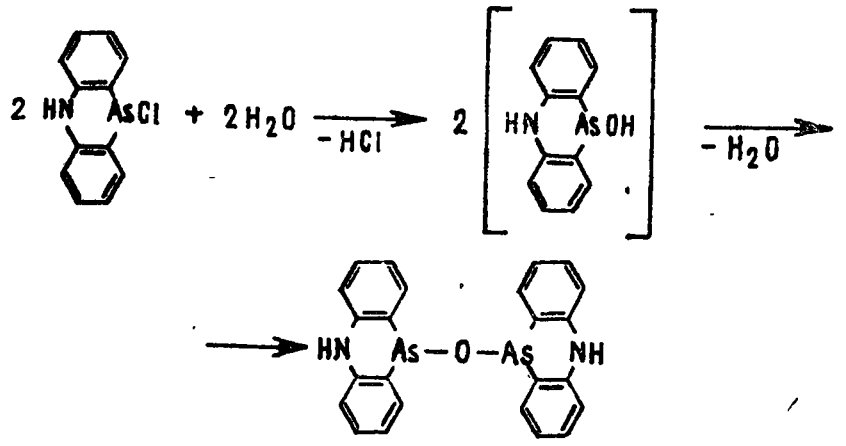
Адамсит — типичный стернит, вызывающий раздражение слизистых оболочек верхних дыхательных путей в концентрации $C_{нач}$ 0,0001 мг/л. Явления раздражения наступают не сразу после вдыхания аэрозоля, а через 5—10 мин. Концентрация 0,0004 мг/л уже непереносима в течение одной минуты.

ОВ действует исключительно через органы дыхания, выводя живую силу из строя в более низких концентрациях, чем все известные до него раздражающие вещества: ICt_{50} 0,02 мг · мин/л. Смертельные поражения DM наступают при LCt_{50} 15 мг · мин/л для относительно длительных и 30 мг · мин/л — для коротких экспозиций. Кожное и кожно-резорбтивное действие для DM нехарактерно.

Химически чистый DM представляет собой светло-желтые игольчатые кристаллы без запаха. Техническое вещество в зависимости от качества окрашено в зеленый цвет различной интенсивности. Плотность 1,648 г/см^3 при температуре 20° С, плотность пара по воздуху 9,6. Он практически нерастворим в воде, плохо растворяется при комнатной температуре в спиртах, ароматических углеводородах, четыреххлористом углероде, однако при нагревании растворимость возрастает. Хорошим растворителем для DM является ацетон. Температура кипения DM 410° С с частичным разложением. Давление его насыщенного пара при температуре 20° С $2 \cdot 10^{-13}$ мм рт. ст., максимальная концентрация пара при этой температуре $2 \cdot 10^{-5}$ мг/л. Адамсит обладает способностью возгоняться, образуя при этом достаточно стабильный дым. Температура плавления DM 195° С.

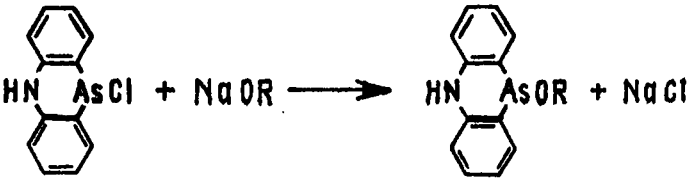
Химические свойства DM обусловлены наличием в его молекуле способных к замещению атома хлора, атомов водорода иминогруппы и бензольных колец, а также трехвалентного мышьяка, склонного к окислению. В определенных условиях возможен разрыв связей С—As с выделением дифениламина. В целом же это очень устойчивое и химически неактивное соединение.

Гидролиз DM даже при нагревании настолько незначителен, что не имеет практического применения. Гидролиз ускоряется в щелочной среде, хотя и не настолько, чтобы реакцию можно было использовать для дегазации ОВ. Продуктом гидролиза является окись дигидрофенарсазина, по раздражающему действию не уступающая DM;

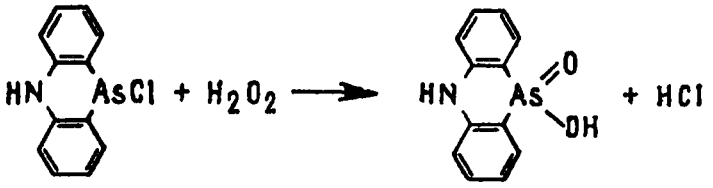


Причина медленного гидролиза DM заключается главным образом в его плохой растворимости в воде. Будучи растворенным в органическом растворителе, смешивающемся с водой, он гидролизуется намного быстрее, особенно в присутствии щелочей.

Атом хлора в DM вступает в различные реакции обмена и в неводной среде замещается другими атомами или функциональными группами. Алкоголяты и фенолята щелочных металлов превращают DM в 10-алкокси(арилокси)-5, 10-дигидрофенарсазины по схеме:



Под действием окислителей (перекиси водорода, хлораминов, хлорной извести, перманганатов и т. д.) DM окисляется до дигидрофенарсазиновой кислоты, не обладающей раздражающим действием:



Азотная кислота одновременно окисляет DM и нитрует его в бензольные кольца.

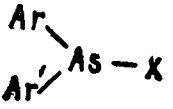
Вещество DM устойчиво к детонации и нагреванию. При нагревании его выше температуры 320° С изменя-

ется только окраска, постепенно переходя от зеленой к темно-коричневой. Заметных явлений разложения DM при кратковременном термическом воздействии не наблюдается.

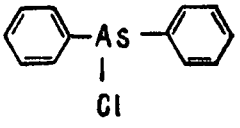
Надежной защитой от DM служит противогаз. Для разложения DM пригодны любые окислители, однако предварительно требуется растворить ОВ в подходящем растворителе, смешивающемся с окислителем.

7.4.4. Арсины раздражающего действия

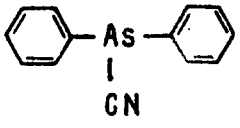
Сильным раздражающим действием на дыхательные пути обладают диарилзамещенные арсины общей формулы



где Ar и Ar′ — одинаковые или разные ароматические, гетероциклические или полициклические радикалы, в том числе замещенные в цикле, а X — галоид, псевдогалоидный заместитель или остаток кислоты. Наиболее эффективными среди них оказались дифенилхлорарсин и дифенилцианарсин:



Дифенилхлорарсин
Мол. масса 264,59
Шифры: DA (США, Великобритания); Clark I (Германия).



Дифенилцианарсин
Мол. масса 243,14
Шифры: DC (США, Великобритания); Clark II (Германия).

Дифенилхлорарсин впервые был применен Германией в 1917 г. в смеси с фосгеном и дифосгеном. В 1918 г. Германия применила смесь дифенилхлорарсина с дифенилцианарсином. Оба вещества состояли на вооружении армий капиталистических государств до окончания второй мировой войны.

Дифенилхлорарсин и дефинилцианарсин являются стернитами, но в отличие от адамсита при контакте с кожей вызывают эритемы, опухоли и даже пузыри. Первые признаки поражения кожи (покраснение) на-

блюдаются при плотности заражения DA 0,05 мг/см². Токсические и физические свойства обоих веществ приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Токсические и физические свойства DA и DC

Показатели	DA	DC
$C_{нач}$, мг/л	0,0001	0,00001
$C_{неп}$, мг/л	0,001	0,0005—0,001
ICt_{50}, мг · мин/л	0,015	0,025
LCt_{50}, мг · мин/л	15	10
Плотность при температуре 20° С, г/см³	1,422	1,45
Растворимость в воде при температуре 20° С, %	0,2	0,2
$t_к$ (с разложением), °С	333	346
$P_{нас}$ при температуре 20° С, мм рт. ст.	0,0005	0,0002
C^{20}_{max}, мг/л	0,00068	0,00015
$t_{пл}$, °С	44	31,5

Чистые DA и DC — бесцветные кристаллические вещества. Технические продукты имеют вид окрашенных от серого до темно-бурого цвета твердых веществ или вязких, полукристаллических жидкостей. Они легко растворяются в органических растворителях и смешиваются со многими ОВ.

Химические свойства DA и DC аналогичны. Химически более устойчиво вещество DA. Основные их реакции — это обмен хлора в DA и циан-группы в DC на другие функциональные группы, а также окисление атома мышьяка.

Из-за плохой растворимости в воде гидролизуются они медленно. Промежуточно образуется дифениларсинистая кислота, которая превращается в ангидрид — окись дифениларсина:

$$2(C_6H_5)_2AsX \xrightarrow[-2HX]{2H_2O} 2\left[(C_6H_5)_2AsOH\right] \xrightarrow[-H_2O]{} \left[(C_6H_5)_2As\right]_2O$$

По раздражающему действию окись дифениларсина не уступает исходным ОВ, поэтому гидролиз не ведет

к дегазации. Процесс ускоряют нагревание и добавка щелочей. Водные, но лучше водно-спиртовые растворы щелочей превращают DA и DC в водорастворимые соли дифениларсинистой кислоты:

$$(C_6H_5)_2AsX + 2NaOH \longrightarrow (C_6H_5)_2AsONa + NaX + H_2O$$

Оба ОВ в спиртовых или бензольных растворах реагируют с сероводородом или сульфидом натрия, при этом образуется кристаллический дифениларсинсульфид:

$$2(C_6H_5)_2AsX + Na_2S \longrightarrow \left[(C_6H_5)_2As\right]_2S + 2NaX$$

Для дегазации производных дифениларсина наиболее пригодно окисление их до дифениларсиновой кислоты:

$$(C_6H_5)_2AsX + [O] + H_2O \longrightarrow (C_6H_5)_2As(O)OH + HX$$

В качестве окислителей можно использовать перекись водорода, хлорную или бромную воду, хлорамины, гипохлориты, перманганаты и т. д. В безводных растворах DA окисляется хлором в неустойчивый дифениларсентрихлорид, который легко гидролизуется до дифениларсиновой кислоты:

$$(C_6H_5)_2AsCl \xrightarrow[CCl_4]{Cl_2} (C_6H_5)_2AsCl_3 \xrightarrow[-3HCl]{2H_2O} (C_6H_5)_2As(O)OH$$

Аналогично действуют сухие хлорная известь и ДТС ГК.

При действии хлора на DC в органическом растворителе образуется дымящая на воздухе окись дифенилхлорарсония:

$$2(C_6H_5)_2AsCN \xrightarrow{2Cl_2} 2(C_6H_5)_2AsCl_2CN \xrightarrow[-2HCN]{2H_2O} 2(C_6H_5)_2AsCl_2OH \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{} \left[(C_6H_5)_2AsCl_2\right]_2O$$

Последняя в избытке воды разлагается до дифенилмышьяковой кислоты:

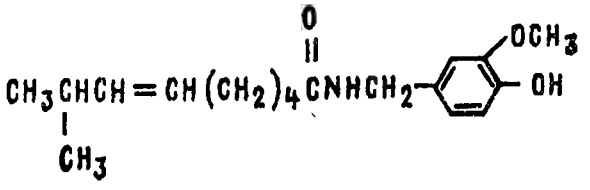
$$\left[(C_6H_5)_2AsCl_2\right]_2O + 3H_2O \longrightarrow 2(C_6H_5)_2As(O)OH + 4HCl$$

Оба ОВ термически относительно неустойчивы, однако применение их в боеприпасах взрывного типа возможно. Более стабильный DA при нагревании выше температуры 230° С желтеет, при температуре 600° С за 15 мин разлагается 22%, а при температуре 750° С — 48% вещества.

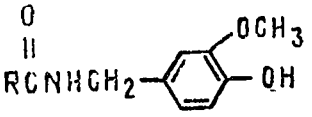
Для защиты от DA и DC необходимо использовать противогаз и средства защиты кожи. Уничтожение ОВ обеспечивается обработкой их окислителями или веществами окислительно-хлорирующего действия.

7.4.5. Природные раздражающие вещества и их синтетические аналоги

В 1919 г. было установлено строение действующего начала красного (испанского) перца, вызывающего раздражение слизистых оболочек и кожи. Им оказался ванилиламид 8-метил-6-ноненовой кислоты, названный капсаицином:



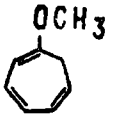
Капсаицин вызывает сильное раздражение носоглотки и кожи. Это бесцветное кристаллическое вещество со жгучим вкусом, практически нерастворимое в воде, но растворяющееся в спирте, эфире и хлороформе, температура плавления 65° С. Через несколько лет капсаицин был получен синтетическим путем. Одновременно синтезировались и исследовались ванилиламиды различных насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот общей формулы:



где R — алкил или алкенил, содержащий в углеводородной цепи 6—10 атомов углерода.

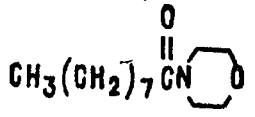
Из-за способности вызывать сильные болевые ощущения при контакте с кожей эти соединения были названы «генераторами болевых ощущений» или алгогенами. Поскольку при вдыхании аэрозоля они раздражают дыхательные пути, их рассматривают обычно в группе раздражающих веществ.

Сильным алгогенным действием обладает также 1-метокси-1, 3, 5-циклогептатриен



представляющий собой жидкость с температурой кипения 184° С и максимальной концентрацией пара в воздухе C^{20}_{max} 0,008 мг/л. В концентрации 0,025 мг/л он вызывает болевые ощущения в местах контакта пара с поверхностью тела человека. Его смертельная доза LD_{50} в два раза превышает соответствующую токсодозу CS. Возможно, этому соединению принадлежит шифр CH.

Значительное раздражающее и алгогенное действие присуще и более доступным для производства морфолидам алифатических карбоновых кислот, наиболее эффективным среди которых оказался морфолид пеларгоновой кислоты, состоящий на вооружении полиции Великобритании:



Аэрозоль морфолида раздражает глаза и органы дыхания. Возникают жжение в глазах и носоглотке, обильное слезотечение и выделение из носа, сильный кашель, приступы тошноты, потливость. По слезоточивому действию морфолид в 4—5 раз превосходит CN, а по раздражающему действию сравним с DM. На свежем воз-

духе признаки поражения проходят быстрее, чем при действии CN или DM. В высоких концентрациях морфолид пеларгоновой кислоты вызывает болевые ощущения на коже. LCt_{50} 58 мг · мин/л (крысы).

Морфолид пеларгоновой кислоты представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с плотностью 0,95 г/см^3 при температуре 25° С, нерастворимое в воде, но растворяющееся в полярных органических растворителях. Температура кипения 120—130° С при давлении 0,5 мм рт. ст.

Глава 8

БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО ОРУЖИЯ

8.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Термин «бинарный» означает «состоящий из двух частей». Под этим термином, как правило, понимают не новые, неизвестные до сих пор ОВ, а новые конструкции боеприпасов для уже известных ОВ. В данном случае имеется в виду снаряжение химического боеприпаса не готовым ОВ (такие боеприпасы называются «унитарными»), а двумя контейнерами, каждый из которых заполнен нетоксичным или малотоксичным компонентом снаряжения. Тем не менее принципиально возможно применение в бинарных боеприпасах сильнодействующих ядов новых структурных типов.

Компонент снаряжения представляет собой индивидуальное соединение или химическую смесь, подобранную таким образом, чтобы при смешении содержимого обоих контейнеров в боеприпасе в короткое время образовалось высокотоксичное техническое отравляющее вещество. Контейнеры с компонентами снаряжения обычно изготовляют из легко разрушающегося полимерного материала. Смешение компонентов и реакция между ними происходят после боевого применения боеприпаса (выстрела снаряда, сбрасывания авиационной бомбы или кассеты, пуска ракеты, приведения в действие выливного авиационного прибора), разрушения разделяющих их перегородок и искусственного перемешивания с помощью специальных устройств. Таким образом, бинарному боеприпасу придается дополнительная

функция химического реактора, в котором осуществляется заключительная стадия получения ОВ. Технически это реализуется наличием в боеприпасе устройств для изоляции компонентов при их хранении (пусть даже временном), разрушения изоляции между ними и перемешивания компонентов снаряжения.

Идея создания бинарных средств переноса ОВ не является новой. Она изучалась в США еще перед началом и в годы второй мировой войны. В то время специалисты ВВС разрабатывали бинарную авиационную химическую бомбу для применения SA (мышьяковистого водорода), который, будучи высоколетучим, при применении в унитарной химической бомбе быстро рассеивается в атмосфере. Носовая камера бомбы снаряжалась арсенидом магния, а хвостовая — серной кислотой. Специальное поршневое устройство обеспечивало смешение компонентов во время полета бомбы, при этом к моменту разрыва образовывалось отравляющее вещество:

$$Mg_3As_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2AsH_3 + 3MgSO_4$$

Позднее был создан образец бинарного боеприпаса для переноса к цели плохо хранящихся ОВ кожно-нарывного действия N-(2-хлорэтил)-N-нитрозо-О-метилкарбамата (вещество КВ-16) и N-(2-хлорэтил)-N-нитрозо-О-этилкарбамата (вещество КВ-10). В качестве компонентов снаряжения боеприпаса рассматривались малотоксичный и устойчивый при хранении N-(2-хлорэтил)-О-алкилкарбамат и производное азотистой кислоты, легко реагирующее со вторичными аминами с образованием нитрозаминов. Образование ОВ в общем виде описывается схемой:

$$ROCNHCH_2CH_2Cl + HONO \longrightarrow ROCN(N=O)CH_2CH_2Cl + H_2O$$

Начало активной разработки бинарных химических боеприпасов для сухопутных войск армии США относится к середине 50-х годов. В 60-е годы в центре этих работ находилась бомба «Биг-ай» в снаряжении бинарным ОВ VX-2*. В 1968 г. была начата разработка бинарных кассетных бомб в снаряжении GB-2. В течение 1969—1975 гг. велись разработки бинарных артиллерийских снарядов 155-мм калибра (XM687) с GB-2 и 203,2-мм снарядов (XM736) с VX-2 с целью их последующего серийного производства. Решение о крупномасштабном производстве бинарных боеприпасов было принято в США в 1980 г., для чего в арсенале Пайн-Блафф (штат Арканзас) предусмотрено строительство завода производительностью 70 тыс. единиц бинарных боеприпасов в месяц.

---

* ОВ, образующиеся при смешении компонентов снаряжения бинарных боеприпасов, имеют шифры унитарных ОВ с добавкой цифры 2, например VX-2, GB-2.

8.2. ТРЕБОВАНИЯ К РЕАКЦИЯМ В БИНАРНЫХ БОЕПРИПАСАХ

Известно немало химических реакций с участием двух и более реагирующих компонентов, результатом которых является образование фосфорорганических или любых других высокотоксичных веществ. Необходимо лишь, чтобы эти реакции характеризовались высокой скоростью и избирательностью, ибо в идеальном случае они должны, начавшись после выстрела снаряда из орудия (отрыва бомбы или кассеты от самолета, пуска ракеты), завершиться к моменту раскрытия боеприпаса у цели. В некоторых случаях, когда в результате реакции образуется стойкое ОВ, взаимодействие реагентов «в капле» может происходить и в течение некоторого времени после раскрытия боеприпаса. Однако в любом случае время реакции исчисляется секундами и не превышает нескольких минут.

Реакции должны происходить в гомогенной среде, в отсутствие растворителя, по возможности без каталитических добавок и в адиабатических условиях. Более предпочтительны двухкомпонентные системы реагентов, взаимодействие которых не зависит от процессов диффузии. Если же нельзя обойтись без третьего компонента реакции (например, катализатора, акцептора, промотора, инициатора), то он должен хорошо смешиваться с одним из двух компонентов, не реагировать с ним и не выделять гетерофазы в результате комплексообразования или иных физических или химических процессов.

Результатом реакции в идеальном варианте должно быть только целевое отравляющее вещество, отсюда предпочтительными в бинарных боеприпасах являются реакции присоединения или изомеризации. В реакциях замещения, наиболее распространенных в органической химии, вещества, образующиеся одновременно с целевым продуктом, должны обладать возможно меньшей молекулярной массой. Желательно также, чтобы они сами обладали высокой токсичностью или являлись пропеллентами ОВ.

Большую сложность представляет и выбор компонентов снаряжения бинарных боеприпасов. Прежде всего они должны обладать низкой токсичностью и при хранении не взаимодействовать с влагой и составными частями воздуха, не выделять газообразных продуктов

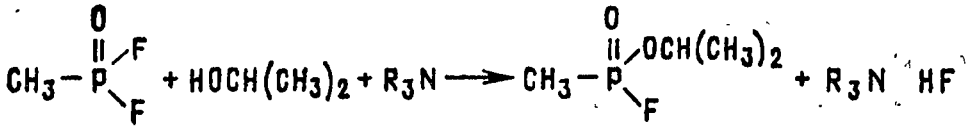
разложения и не разрушать материал контейнера. Лучше, если компоненты представляют собой низкозамерзающие жидкости, хорошо смешивающиеся между собой после разрушения разделяющих их перегородок. Компоненты снаряжения должны быть доступными для производства на обычных химических заводах, недорогими и находить применение в мирных целях.

Уже этот перечень требований значительно сужает круг промежуточных продуктов синтеза ОВ в бинарных боеприпасах и ограничивает набор пригодных для этой цели способов получения отравляющих веществ.

В бинарных боеприпасах применяют компоненты синтеза GB, VX, а также веществ «с промежуточной летучестью», которые по тактическим характеристикам и токсичности занимают среднее положение между GB и VX. Не исключено, что к числу таких веществ относятся GD или другие высокотоксичные эфиры алкилфторфосфоновых кислот. Безусловно, нельзя исключать и возможность разработки химических боеприпасов бинарного снаряжения компонентами других ОВ.

8.3. КОМПОНЕНТЫ СНАРЯЖЕНИЯ GB-2 и GD-2

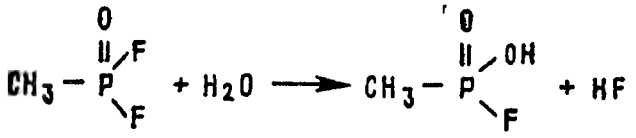
Одним из компонентов снаряжения GB-2 является дифторангидрид метилфосфоновой кислоты (DF), другим — смесь изопропилового спирта (IP) с акцептором фтористого водорода (KZ), представляющим собой амин или одну из кислот Льюиса, например растворимый в спиртах галогенид бора. Образование GB в бинарных боеприпасах описывается уравнением:



Дифторангидрид метилфосфоновой кислоты находит ограниченное применение в промышленности, главным образом в производстве некоторых пестицидов. Это бесцветная, прозрачная жидкость, не имеющая запаха, с плотностью при температуре 20° С 1,367 г/см^3. Соединение смешивается с инертными органическими растворителями, температура кипения 99° С, максимальная концентрация пара при температуре 20° С 153,6 мг/л. Температура начала кристаллизации минус 37° С. Ди-

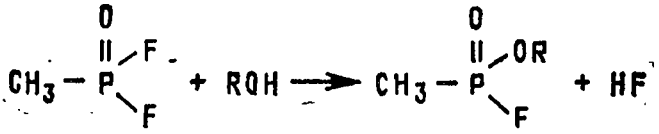
фторангидрид метилфосфоновой кислоты относительно токсичен для теплокровных животных: LCt_{50} 5 мг×мин/л (собаки), LD_{50} 20 мг/кг (мыши, подкожно).

Дифторангидрид метилфосфоновой кислоты вступает во все реакции нуклеофильного замещения, присущие галоидангидридам кислот: гидролизуется водой и водными растворами щелочей, реагирует со спиртами, аммиаком и аминами. Вода сравнительно легко замещает только один атом фтора с образованием метилфторфосфоновой кислоты:



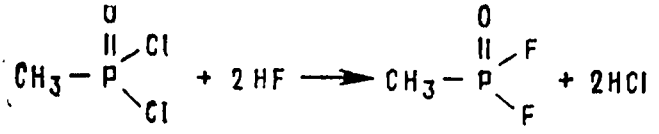
Для замещения второго атома фтора требуется кипячение разбавленных растворов DF со щелочью.

Аналогично происходит реакция DF со спиртами:



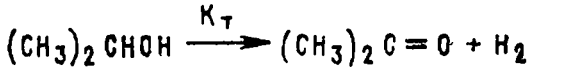
Реакция ускоряется в присутствии фтористого водорода, ее катализируют также вещества кислого характера.

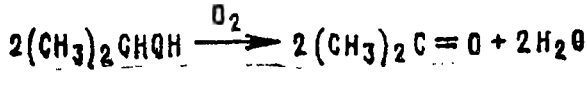
Наиболее распространенным способом получения DF является замещение хлора на фтор в дихлорангидриде метилфосфоновой кислоты:



При пропускании HF через дихлорангидрид при температуре 70—100° С выход DF близок к количественному.

Изопропиловый спирт применяется в промышленности в качестве промежуточного продукта синтеза ацетона дегидрированием или неполным окислением:





Изопропиловый спирт — бесцветная, прозрачная жидкость со специфическим, характерным запахом, плотность 0,7851 г/см^3 при температуре 20° С. Он в любых соотношениях смешивается с водой и органическими растворителями, образуя с водой азеотропную смесь (12,6% воды) с температурой кипения 80,3° С. Температура кипения изопропанола 82,4° С, температура плавления минус 89,5° С. Изопропанол обладает слабым раздражающим действием на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей: LD_{50} 5740 мг/кг (крысы, перорально). Смертельное отравление человека, сопровождающееся отеком легких, наступает при приеме внутрь не менее 0,4 л спирта.

Изопропиловый спирт обладает всеми свойствами алифатических спиртов: образует простые и сложные эфиры, вступает в реакции замещения гидроксильной группы на галоид, взаимодействует с реактивами Гриньяра. Он конденсируется с ароматическими соединениями в присутствии серной кислоты с образованием соответствующих изопропилпроизводных (изопропилбензола, изопропилтолуола и т. п.).

Промышленные синтезы изопропанола основаны на гидратации пропилена. Известны два варианта этого процесса — так называемые сернокислотная и прямая гидратации пропилена.

При сернокислотной гидратации пропилен реагирует при температуре 25—50° С и давлении 0,5—1 Па с 80—90% серной кислотой, при этом образуются изопропил- и диизопропилсульфаты:

$$CH_3CH=CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow (CH_3)_2CHOSO_2OH$$
$$2CH_3CH=CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow (CH_3)_2CHOSO_2OCH(CH_3)_2$$

Последние гидролизуют путем нагревания с водой:

$$(CH_3)_2CHOSO_2OH + H_2O \longrightarrow (CH_3)_2CHOH + H_2SO_4$$
$$(CH_3)_2CHOSO_2OCH(CH_3)_2 + 2H_2O \longrightarrow 2(CH_3)_2CHOH + H_2SO_4$$

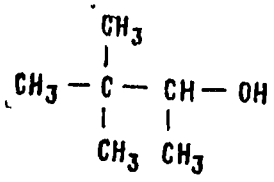
Прямую гидратацию пропилена осуществляют в присутствии жидких или твердых катализаторов:

$$CH_3CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{K_T} (CH_3)_2CHOH$$

В присутствии жидкого катализатора (разбавленной серной кислоты) пропилен нагревают при температуре 200° С и давлении 1,5 Па. В случае использования твердого катализатора парообразный пропилен пропускают над поверхностью контакта, представляющего собой смесь окиси вольфрама с активатором и окисью цинка, нанесенную на силикагель.

В качестве исходного сырья применяют либо пропилен-пропановую фракцию газов крекинга, либо пропиленовую фракцию газов после пиролиза нефти. Приведенными способами получают изопропанол с содержанием от 12 до 20% воды. Обезвоживание осуществляют методом азеотропной сушки в системе бензол—изопропанол—вода.

В случае синтеза в бинарных боеприпасах вещества GD вместо изопропанола в контейнер с веществом KZ помещают пинаколиновый спирт:



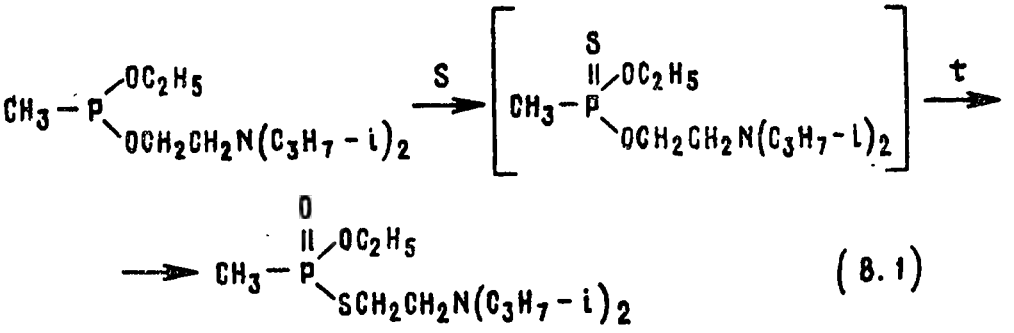
В промышленности он находит применение в качестве промежуточного продукта синтеза средств борьбы с грызунами — вредителями сельскохозяйственных культур, некоторых парфюмерных и фармацевтических веществ.

Пинаколиновый спирт представляет собой бесцветную, прозрачную жидкость со слабым камфарным запахом, плотность 0,8187 при температуре 20° С. Растворимость спирта в воде около 0,2% при температуре 20° С, в органических растворителях — хорошая. С водой образует азеотропную смесь (31,4% воды), кипящую при температуре 90,7° С. Температура кипения пинаколинового спирта 121° С, максимальная концентрация пара 47 мг/л при температуре 20° С, температура плавления 4—5,5° С. Физиологическая активность и химические свойства мало отличаются от активности и свойств изопропанола.

8.4. КОМПОНЕНТЫ СНАРЯЖЕНИЯ VX-2

В качестве промежуточных продуктов синтеза VX в артиллерийских снарядах, химических авиационных бомбах, кассетах и выливных авиационных приборах при-

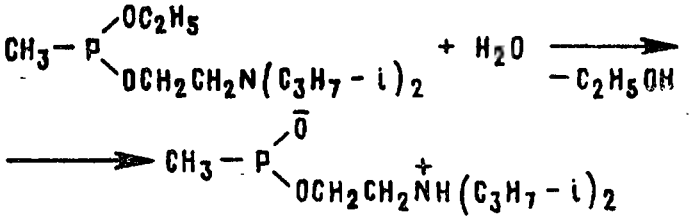
меняют О-(β-диизопропиламиноэтил)-О-этилметилфосфонит (QL) и вещество NM, в роли которого выступает порошкообразная сера или диметилполисульфид с содержанием 4—6 атомов серы. В процессе экзотермической реакции образуется О-этил-О-(β-диизопропиламиноэтил)-метилтионфосфонат, который за счет выделяющегося тепла изомеризуется в VX:



(8.1)

Вещество QL является промежуточным продуктом синтеза VX и других физиологически активных соединений — производных метилфосфоновой и метилтиофосфоновой кислот. Это бесцветная, прозрачная жидкость, постепенно приобретающая при хранении желто-коричневую окраску. Обладает специфическим рыбным запахом. Плотность QL 0,85 г/см^3 при температуре 25° С. Соединение плохо растворяется в воде и смешивается с органическими растворителями. Температура кипения 235° С. Ориентировочная токсодоза для человека при кожной резорбции LD_{50} 180 мг/кг.

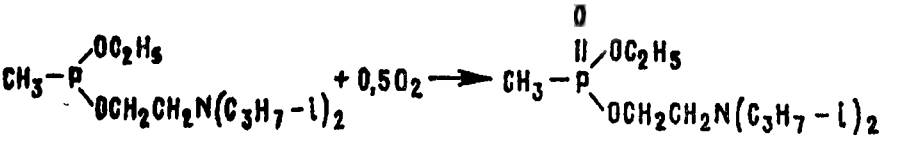
Химические свойства QL определяются наличием в его молекуле координационно ненасыщенных атомов фосфора и азота, а также сложноэфирных связей. Гидролиз происходит с образованием внутренней соли β-диизопропиламиноэтилового эфира метилфосфонистой кислоты.



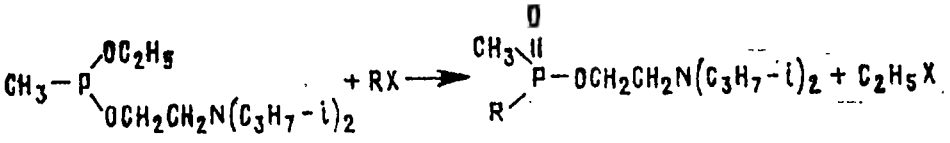
Последняя в результате кипячения с сильными минеральными кислотами способна к дальнейшему разложению до метилфосфонистой кислоты и соли диизопропил-

аминоэтанола с минеральной кислотой. В щелочной среде продуктами гидролиза будут свободный аминоспирт и соответствующая соль метилфосфонистой кислоты.

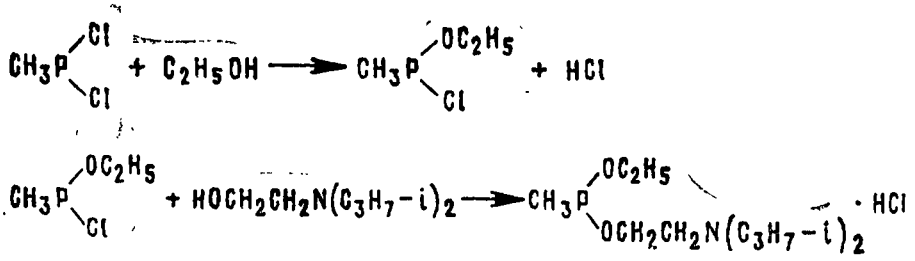
Вещество QL образует аддукты с солями тяжелых металлов (например, с CuI), легко присоединяет серу или селен с образованием соответствующих фосфонатов (реакция 8.1). Вещество QL окисляется любыми окислителями, даже кислородом воздуха, в О-этил-О-(β-диизопропиламиноэтил)-метилфосфонат:



Являясь производным трехвалентного фосфора, QL вступает в реакции типа реакций А. Е. Арбузова с галоидными алкилами и галоидангидридами алкансульфоновых кислот с образованием соответственно эфиров и тиоэфиров метилалкилфосфиновых кислот:

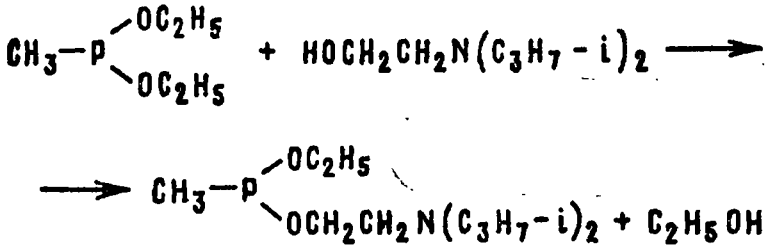


Синтезировать QL можно двумя способами. Первый способ предполагает последовательное замещение атомов хлора в метилдихлорфосфине строго эквимольными количествами соответствующих спиртов в органическом растворителе:



Суспензию хлоргидрата QL в органическом растворителе обрабатывают содой и выделяют QL с выходом 70—80%.

Второй способ синтеза QL основан на переэтерификации диэтилметилфосфонита высококипящим диизопропиламиноэтанолом:



Смесь реагентов (2,5—4 : 1) нагревают при температуре 160—180° С, одновременно отгоняя этиловый спирт, и получают QL с выходом 75—80%.

В обоих способах получения QL сложность представляет синтез исходного метилдихлорфосфина (уравнение 2.29). Во избежание окисления фосфора процесс осуществляют в атмосфере сухого инертного газа.

8.5. ОЦЕНКА БИНАРНЫХ СИСТЕМ ХИМИЧЕСКОГО ОРУЖИЯ

В последние годы в США заметно усилилась пропаганда идеи создания бинарных боеприпасов, в которой подчеркивается возможность иметь совершенное химическое оружие с одновременным исключением опасности случайных поражений при производстве веществ, снаряжении боеприпасов, транспортировании и хранении последних. Одновременно акцентируется внимание на том, что финансовые затраты на все перечисленные операции снижаются, поскольку могут быть сокращены необходимые для их осуществления технические требования безопасности.

Зарубежные специалисты полагают, что переход на бинарное оружие позволит в случае необходимости быстрее развернуть массовое производство ОВ по сравнению с унитарными. Это объясняется тем, что синтез унитарных ОВ и снаряжение ими боеприпасов осуществляются только на специально оборудованных и укомплектованных квалифицированным персоналом заводах, в то время как для производства нетоксичных компонентов бинарного снаряжения можно быстро приспособить обычные химические заводы, выпускающие продукцию мирного назначения.

С переходом на бинарные системы химического оружия для отравляющих веществ наступает новый этап эскалации. Бинарная технология дает возможность агрессору легко маскировать свои намерения. Он может

открыто заказывать необходимые компоненты снаряжения химическим предприятиям частных фирм и даже реально, частично или полностью, расходовать их на мирные цели, например на выпуск пестицидов или фармацевтических веществ. Целям маскировки способствует и возможность получения одного и того же ОВ из нескольких различных пар компонентов бинарного снаряжения.

С переходом на бинарные боеприпасы резко возрастает общее число ядов, которые потенциально могут быть использованы в качестве отравляющих веществ. Одним из основных требований к ОВ наряду с их высокой токсичностью является устойчивость при хранении. Мало того, что могут быть значительно увеличены сроки хранения компонентов снаряжения, являющихся промежуточными продуктами получения фосфорорганических или других известных ОВ, но в бинарных боеприпасах могут синтезироваться и такие яды, которые прежде считались непригодными на роль отравляющих веществ из-за низкой химической устойчивости и плохой хранимости.

Бинарные боеприпасы позволяют варьировать отравляющими веществами в зависимости от задач, решаемых с помощью химического оружия. Достаточно, например, в бинарном снаряде с компонентами снаряжения GB-2 заменить контейнер с изопропанолом на контейнер с пинаколиновым спиртом, чтобы при выстреле боеприпаса образовалось вещество GD. Подобным же образом возможна замена контейнера с QL в боеприпасах — реакторах VX на контейнеры с другими аминоспиртами. При этом образуются гомологи VX с различной летучестью и кожной проницаемостью.

Важным достоинством бинарных боеприпасов является упрощение задач по их уничтожению. Насколько трудоемки и сложны данные задачи применительно к унитарным ОВ, можно судить по планируемым финансовым затратам на эти цели. Считают, что на уничтожение хранящихся в США запасов отравляющих веществ потребуется около 4 млрд долларов.

С военной точки зрения бинарные системы химического оружия практически лишены преимуществ по сравнению с унитарным химическим оружием. Бинарные боеприпасы характеризуются меньшей боевой эффективностью, меньшей точностью предсказания результатов применения, ограниченным числом выполняемых

с их помощью боевых задач и в определенной мере большей легкостью защиты от их воздействия.

Снижение боевой эффективности бинарных химических боеприпасов по сравнению с унитарными обусловлено прежде всего меньшим количеством ОВ в районе цели и, следовательно, увеличенным расходом боеприпасов для выполнения одних и тех же задач. Причин здесь несколько. Во-первых, технические устройства для изоляции компонентов снаряжения друг от друга, последующего соединения и перемешивания компонентов имеют некоторую массу и занимают определенную часть внутреннего пространства боеприпаса за счет ОВ.

Во-вторых, выход отравляющего вещества за время доставки боеприпаса к цели составляет всего 70—80%, т. е. «полезная масса» бинарного боеприпаса ниже, чем унитарного. Отсюда будут меньшими поражаемая площадь или зараженный объем воздуха. В целом по боевой эффективности бинарные химические боеприпасы на 30—35% уступают унитарным при одинаковом расходе.

Низок и осколочный эффект бинарных артиллерийских снарядов, поскольку заряд взрывчатого вещества в них меньше, чем у осколочных артиллерийских боеприпасов, и укорочен по длине. Боевой эффект 155-мм гаубичного снаряда с GB-2 по живой силе в противогазах, по некоторым оценкам зарубежных специалистов, наполовину меньше боевого эффекта осколочных боеприпасов того же калибра.

Серьезно сказывается на боевой эффективности бинарного химического оружия ограничение систем применения этого оружия. Полностью непригодны для боевого использования, например, наземные фугасы, а также артиллерия и минометы с небольшой дальностью стрельбы.

Определенную сложность представляет снабжение войск компонентами снаряжения бинарных боеприпасов, поскольку их необходимо транспортировать на двух независимых транспортных средствах.

Более низкая точность предсказания результатов применения бинарного химического оружия обусловлена, с одной стороны, сложностью конструкции боеприпасов, влияющей на их надежность, с другой стороны, возможностью сгорания некоторых легковоспламеняющихся соединений, например спиртов.

Сокращение числа боевых задач, решаемых с помо-

щью бинарных систем, по сравнению с унитарным химическим оружием объясняется тем, что для образования ОВ из малотоксичных компонентов снаряжения требуется некоторое время. Это время различно для разных химических реакций и составляет в существующих бинарных боеприпасах 10—20 с. Следовательно, бинарные боеприпасы невозможно применять по близким целям или сбрасывать с низко летящих самолетов. При применении бинарных боеприпасов с компонентами синтеза нестойких ОВ требуется более точно учитывать время непосредственного воздействия отравляющих веществ на живую силу противника, ибо нестойкие ОВ вскоре после раскрытия боевой оболочки превращаются в малотоксичные соединения или рассеиваются в атмосфере.

Относительная легкость защиты от воздействия ОВ, примененных с использованием бинарных боеприпасов, объясняется несколькими причинами. В ряде случаев боевая концентрация пара ОВ может создаваться за счет образования ОВ из нетоксичных компонентов «в капле» в течение некоторого времени после разрыва. Этого времени может оказаться достаточно для надевания живой силой, подвергшейся химическому нападению, противогазов и, возможно, даже для оставления зоны заражения. В результате теряется такой важный фактор применения химического оружия, как внезапность.

Кроме того, некоторые компоненты снаряжения бинарных боеприпасов или побочные продукты образования ОВ обладают специфическим запахом, раздражающим действием на глаза, верхние дыхательные пути или дымят на воздухе. Таковы, например, галоидангидриды кислот, галоиды, галоидоводородные кислоты, некоторые спирты, меркаптаны. Это также позволяет своевременно принять меры защиты. В ряде случаев использованию средств защиты может способствовать срабатывание приборов химической разведки от воздействия непрореагировавших компонентов снаряжения и продуктов их побочных реакций.

Таким образом, бинарные системы химического оружия, несмотря на достоинства, по мнению зарубежных военных специалистов, нуждаются в дальнейшем совершенствовании.

Глава 9

ТОКСИНЫ

9.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Токсинами называют химические вещества белковой природы растительного, животного, микробного или иного происхождения, обладающие высокой токсичностью и способные при их применении оказывать поражающее действие на организм человека и животных. Существенным отличием токсинов от ядов небелковой природы является их способность при попадании в организм человека проявлять антигенные свойства и вырабатывать в нем иммунитет.

Все ядовитые химические вещества природного происхождения независимо от их состава и строения, поражение которыми не сопровождается иммунными ответами организма, называются **природными ядами.** В связи с этим включение термина «токсин» в исторически сложившиеся названия некоторых токсичных веществ природного происхождения, например конваллятоксин (яд ландыша), тетродотоксин (яд шар-рыбы), батрахотоксин (яд лягушки кокои), сакситоксин (устричный яд), палитоксин (яд зоонтидов) и т. п., следует рассматривать как своеобразую дань консерватизму.

До настоящего времени токсины еще нередко относят к биологическому оружию, основываясь на том, что продуцентами наиболее эффективных с военной точки зрения токсинов являются бактерии. Однако в отличие от биологических организмов токсины нежизнеспособны. Они не имеют периода инкубации, и возможный период скрытого действия при отравлении токсинами зависит только от принятой дозы вещества и пути его поступления в организм. Токсинные поражения не явля-

ются инфекционными заболеваниями, т. е. не передаются другим людям и животным, а сам токсин образуется задолго до того, как он проник в организм. Боевое применение токсинов возможно на основе тех же принципов и теми же методами, которые характерны для химического оружия. Наконец, токсины могут вырабатываться не только микроорганизмами, но и животными, растениями и даже могут быть получены синтетическим путем. Уже сейчас появляются сообщения о синтезе в лабораторном масштабе фрагментов современных токсинов из 10—15 аминокислот в полипептидной цепи. Все это дает основание считать токсины одним из современных направлений развития химического оружия.

Началом для изучения токсинов послужили работы основоположника современной иммунологии французского ученого Л. Пастера (1822—1895 гг.), посвященные установлению причины бешенства. Л. Пастер постулировал существование специфического токсина бешенства — рабитоксина (от лат. rabiat — взбешенный) и предложил метод лечения заболевания путем использования антирабической сыворотки, успешно апробированной на людях в 1885 г.

В 1888 г. ученик и сотрудник Л. Пастера французский микробиолог П. Ру и швейцарский ученый А. Йерсен впервые выделили и охарактеризовали токсин дифтерийной палочки и показали, что именно он вызывает параличи, расстройства сердечной деятельности и другие симптомы при заболевании дифтерией. Этим открытием были созданы предпосылки для разработки новых методов лечения дифтерии и многих других инфекционных заболеваний не только путем уничтожения болезнетворных микроорганизмов, но и путем обезвреживания вырабатываемых этими микроорганизмами токсинов.

В 1890 г. немецкий бактериолог Э. Беринг установил, что сыворотка крови животных, которым введены небольшие (сублетальные) дозы токсинов, обладает профилактическими и лечебными свойствами. Результатом этих исследований явилась разработка П. Ру во Франции и Э. Берингом в Германии противодифтерийной сыворотки, положившей начало иммунотерапии распространенных инфекционных заболеваний.

При попадании в организм человека и теплокровных животных некоторых микроорганизмов в нем образуются антитела — специфичные белки глобулиновой фракции крови, которые нейтрализуют выделяемые микроорганизмами токсичные вещества. На рубеже XIX — XX вв. было установлено, что подобные же антитела образуются и при поступлении в организм токсинов. Такие антитела получили название антитоксинов.

Впоследствии оказалось, что каждый антитоксин строго специфичен в своей активности, т. е. способен обезвреживать (нейтрализовать) только тот токсин, который вызвал его образование. Высокомолекулярные коллоидные вещества, которые при введении в организм вызывают образование специфически реагирующих с ними антител, получили название антигенов. Таким образом, удалось установить, что токсины проявляют свойства антигенов. Антигенные свойства присущи только таким высокомолекулярным соединениям, которые по своей структуре не являются аналогами ни одного из

веществ, свойственных организму. Обезвреживание токсичного полипептида — антигена (АГ) является результатом иммунной реакции с ним антитела (АТ), проявляющейся в образовании осадка неактивного комплекса, что приводит к инактивации токсина:

$$АТ + АГ \rightarrow АТ \cdot АГ.$$

В 1924 г. французский ученый Г. Рамон предложил обезвреживать токсины, а точнее — резко ослаблять их активность с сохранением антигенных свойств путем обработки токсинов водным раствором формальдегида (формалином). В результате такой обработки образуется неядовитое производное токсина — анатоксин (от греч. ana — обратно, toxicon — яд), который при введении в организм также способствует выработке иммунитета к соответствующему токсину. С тех пор основным назначением токсинов стало получение из них анатоксинов с целью использования в составе вакцин при профилактике и лечении заболеваний, вызываемых токсогенными микроорганизмами.

Начавшееся в середине XX столетия бурное развитие химии полипептидов обусловило разработку новых методов их выделения, очистки и идентификации. В связи с этим стали разрабатываться и методы химической модификации токсинов, что значительно расширило возможности получения анатоксинов высокой степени чистоты. К настоящему времени получены столбнячный, гангренозный, дифтерийный, ботулинический и другие анатоксины, которые используются в вакцинах для иммунизации людей. Создались также предпосылки и для научной классификации токсинов.

9.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ТОКСИНОВ

Наиболее широкое распространение получила классификация токсинов по происхождению, по роли в жизнедеятельности организма-продуцента, по токсическому действию на поражаемый организм.

В зависимости от источника происхождения все токсины подразделяют на три группы:

фитотоксины — токсины растительного происхождения, продуцируемые отдельными растениями;

зоотоксины — токсины животного происхождения, продуцируемые некоторыми видами животных и входящие в состав яда этих животных, нередко выделяемого во внешнюю среду;

микробные токсины, вырабатываемые многими видами микроорганизмов и являющиеся причиной отравлений и заболеваний.

Эта классификация может быть дополнена четвертой группой — синтетическими токсинами. На сегодняшний день таких токсинов не существует.

В зависимости от роли токсина в жизнедеятельности организма-продуцента (в основном это относится к бак-

териям) различают две группы токсинов: эндотоксины и экзотоксины. Последние иногда называют эктотоксинами.

Эндотоксины — продукты обмена веществ, функционирующие внутри клеток в качестве метаболитов. Они выделяются во внешнюю среду только после гибели клеток, например после разложения микроорганизмов. Как правило, эндотоксины представляют собой комплексы полипептидов с полисахаридами, липидами или липополисахаридами.

Экзотоксины также вырабатываются при внутриклеточном обмене веществ, но выделяются клетками-продуцентами в окружающую их среду в процессе жизнедеятельности. Обычно экзотоксины — это белки, которые сохраняют свою биоактивность вне клетки. Внеклеточная стабильность экзотоксинов является принципиально важной их особенностью, поскольку это делает возможным их получение не только биологическим, но и синтетическим путем, создание их запасов, использование экзотоксинов для тех или иных целей, включая цели химической войны. В связи с такими особенностями именно экзотоксины всесторонне обследуются как потенциальные средства ведения химической войны.

По действию на поражаемый организм токсины (это относится главным образом к экзотоксинам) условно классифицируются на нейротоксины, цитотоксины (токсины-эффекторы), токсины-ферменты и токсины — ингибиторы ферментов.

Нейротоксины как вещества, специфически действующие на нервную систему, нарушают передачу нервного импульса на различных этапах. Они могут вызвать нарушение мембранной проницаемости нервных клеток для ионов, ингибирование или стимулирование выделения медиатора в синаптическую щель, блокирование рецепторов постсинаптической мембраны или, напротив, стимулирование ее перестройки.

Цитотоксины как неспецифичные эффекторы обладают способностью нарушать структуры различных биологических мембран, изменяя тем самым клеточную проницаемость и направления внутриклеточных процессов. В отдельных случаях цитотоксины способны даже разрушать мембраны: растворять мембраны лейкоцитов, лимфоцитов, тромбоцитов, микрофагов крови. Гемолизины, например, вызывают растворение мембран эритроцитов, высвобождая содержащийся в них гемо-

глобин. Некоторые энтеротоксины способны нарушать проницаемость мембран кровеносных капилляров в эпителии кишечника, что приводит к локальным кровоизлияниям.

Токсины-ферменты способствуют гидролитическому расщеплению отдельных структурных компонентов клеток: белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов, липидов. Среди токсинов такого типа встречаются протеазы, нуклеазы, гиалуронидазы, фосфолипазы и др. — все они вызывают то или иное нарушение нормальных физиологических реакций человека или животного.

Токсины — ингибиторы ферментов способны нарушать биокаталитический контроль за многими процессами обмена веществ.

Следует отметить, что известны экзотоксины и со смешанным фармакотоксическим действием. Большинство цитотоксинов, например, дополнительно характеризуются ферментной или ингибиторной активностью.

На токсины распространяется также тактическая классификация отравляющих веществ, согласно которой все они делятся на токсины смертельного действия и временно выводящие живую силу из строя (инкапаситанты).

9.3. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ТОКСИНОВ

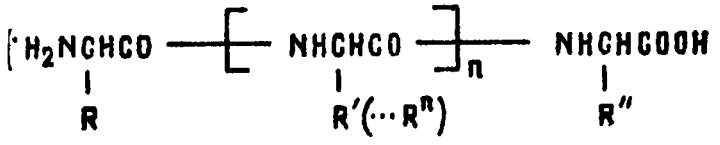
Большинство токсинов являются водорастворимыми глобулярными белками и внешне представляют собой твердые вещества, чаще всего имеющие вид аморфного порошка от белого до желто-коричневого цвета. Лишь некоторые экзотоксины выделены в кристаллическом состоянии. Все токсины термически нестойки, не перегоняются и не могут быть охарактеризованы температурами плавления.

Обычно порошкообразные токсины активно связывают воду с образованием гелей или высоковязких водных растворов. В органических растворителях токсины не растворяются, хотя кристаллы экзотоксинов, выращенные из водных растворов, содержащих органический растворитель, включают молекулы последнего, так что удаление растворителя сопровождается потерей кристалличности.

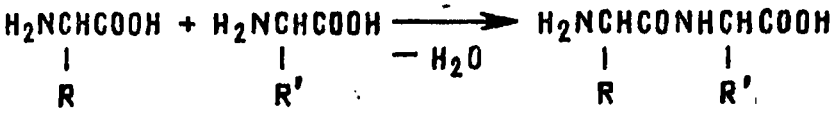
Эндотоксины, как правило, комплексы полипептидов с полисахаридами или липидами. Большинство экзо-

токсинов — высокомолекулярные полипептиды. В связи с этим для характеристики строения токсинов используются различные описательные возможности, отражающие тот или иной уровень структурной сложности полипептидов: первичный, вторичный, третичный, четвертичный.

Первичная структура токсинов, подобно всем природным белкам, описывается общей формулой:



где R—R^n — остатки 20 различных белокобразующих α-аминокислот $H_2NCH(R)COOH$, т. е. H или алкилы, которые могут быть замещены арилами, окси-, меркапто-, амино-, имино-, амидино-, карбоксигруппами, карбамилом или гетероциклическими радикалами. Первичная структура характеризует набор, количество аминокислотных звеньев в молекуле токсина и последовательность их сцепления. Все аминокислоты связываются в полипептидную цепь по единому образцу путем конденсации: аминогруппа одной аминокислоты и карбоксигруппа другой генерируют молекулу воды, а за счет освободившихся валентностей остатки аминокислот соединяются:



Между сконденсированными аминокислотами возникает прочная ковалентная связь —CO—NH—, называемая пептидной связью. Образующееся соединение называется пептидом. Из двух аминокислот образуется дипептид, из трех — трипептид, из нескольких — олигопептид, из многих — полипептид. В состав молекул токсинов входят многие сотни — тысячи аминокислотных остатков, следовательно, все токсины — полипептиды.

Линейный размер каждого аминокислотного звена составляет примерно 0,3 нм. Молекула линейно построенного полипептида должна была бы представлять собой достаточно длинную цепь. В действительности же

она имеет вид компактной частицы (глобулы), что объясняется особой пространственной организацией таких регулярно построенных биополимеров, описываемой вторичной и третичной структурами. Во вторичной структуре белковая цепь закручивается за счет свободного вращения вокруг С—С-связей в спираль, как бы навитую на цилиндр. Спираль стабилизируется путем образования водородных связей между кислородом СО-групп и водородом NH-групп на соседних витках, идущих по образующей цилиндра. Хотя водородные связи относительно слабы, но, повторенные многократно, они обеспечивают достаточно прочное сцепление. Полипептидная спираль, «прошитая» многочисленными водородными связями, представляет собой довольно устойчивую пространственную структуру с фиксированным размещением заместителей R.

Наличие различных фиксированных на «поверхности» спирали функциональных групп в молекуле полипептида обусловливает возможность последующего взаимодействия между ними, в результате которого спираль за счет своей гибкости свертывается в клубок (глобулу), получивший название третичной структуры. Это объемное структурное образование с характерной для каждого токсина поверхностью получило название конформации. Наиболее часто клубок скрепляется дисульфидными мостиками — ковалентными S—S-связями, которые возникают при окислении меркаптогрупп в заместителях R аминокислот, расположенных на отдаленных друг от друга участках полипептидной цепи:

$$RSH + HSR' \xrightarrow{[O]} RSSR' + H_2O$$

Иногда для фиксации клубка достаточно «сшить» изогнутую спираль одним или несколькими дисульфидными мостиками. Дополнительно этому способствуют водородные, ионные, гидрофобные и иные слабые связи. Считают, что именно конформация обусловливает физиологическую активность и реакционную способность токсинов, равно как и биокаталитическую активность белков-ферментов.

Многие токсины представляют собой «агрегаты», сформированные из нескольких глобул полипептидов с определенной третичной структурой. Каждая из этих

глобул, являющихся как бы полипептидными фрагментами токсина, синтезируется под контролем различных генов и называется субъединицей токсина или доменом. При описании свойств таких токсинов, как «агрегатов» нескольких доменов, обычно используется понятие четвертичной структуры. Эта структура поддерживается как ковалентными, в частности дисульфидными связями, так и непрочными гидрофобными связями, т. е. силами сцепления между неполярными заместителями R многих аминокислот. Хотя гидрофобные силы сцепления относятся к слабейшим связям, в сумме они благодаря многочисленности дают значительную энергию взаимодействия.

Четвертичной структурой описывают также комплексы полипептидов третичной структуры со сравнительно низкомолекулярными непептидными соединениями, встречающиеся в химии токсинов.

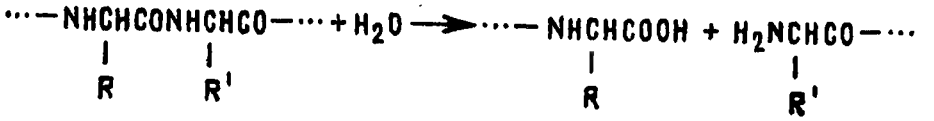
Естественно, что нарушение конформации токсина может привести к изменению его реакционной способности и к потере токсичности. Это может быть не только изменение природы функциональных групп R реакционного центра, но и восстановление дисульфидных мостиков, а иногда даже извращение уровня слабых взаимодействий (водородных, ионных, гидрофобных). В одних случаях нарушение конформации токсина обратимо (денативация), в других — необратима (денатурация).

Денативация полипептидов третичной или четвертичной структуры наблюдается, например, при незначительном и кратковременном нагревании, при контакте с разбавленными щелочами и кислотами, при обработке растворами солей и некоторых органических соединений. В этих случаях имеет место обратимое и частичное извращение конформации, например частичное развертывание спирали, что сопровождается изменениями физических свойств полипептида: снижением уровня гидратации, уменьшением растворимости в воде, увеличением вязкости растворов.

Денатурация полипептидов имеет место при длительном и значительном нагревании, при ионизирующем или ультрафиолетовом облучении, при обработке концентрированными щелочами и кислотами, а также окислительно-хлорирующими реагентами и растворами формальдегида. Денатурация обычно сопровождается разрывом одних и образованием других, новых ковалент-

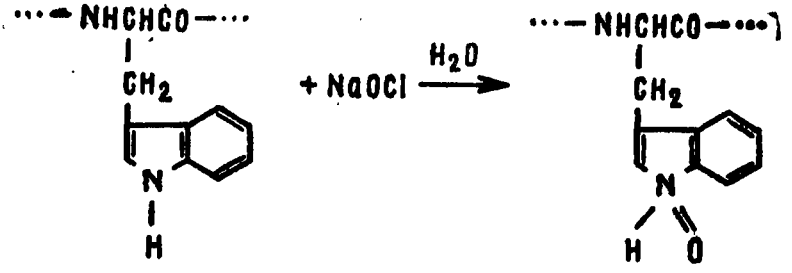
ных связей в молекуле полипептида, в итоге изменяется природа реакционных центров молекулы и извращается ее физиологическая активность. Иными словами, денатурация токсинов ведет к снижению или полной потере ими токсичности, что используется для их уничтожения.

Токсины гидролизуются с разрывом пептидных связей и образованием нетоксичных фрагментов полипептидной цепи разной величины или даже отдельных аминокислот:



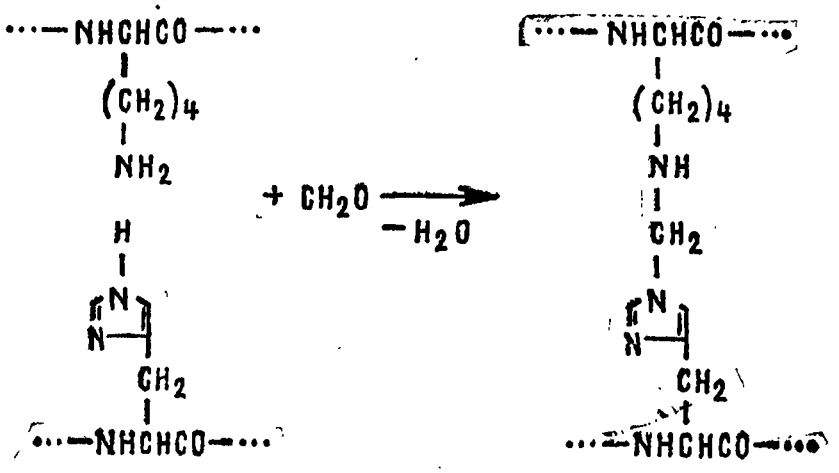
Скорость гидролиза зависит от температуры, pH среды, соотношения кислотных и основных групп в молекуле. Медленный гидролиз происходит уже при хранении водных растворов токсинов при комнатной температуре, в связи с чем токсичность растворов постепенно снижается. Гидролиз ускоряется протеолитическими ферментами (протеазами).

Окислители и вещества окислительно-хлорирующего действия (хлорамины, гипохлориты, перманганат калия) лишают токсины физиологической активности, очевидно, за счет окисления азота в индольном кольце аминокислоты триптофана:



Альдегиды и некоторые кетоны также пригодны для инактивации токсинов. Они взаимодействуют с концевыми и боковыми аминогруппами пептидов:

При обработке токсинов формалином (водным раствором формальдегида) нередки случаи «сшивания» полипептидных цепей:



Характерно, что в то время как биоактивность токсинов при конденсации с формальдегидом исчезает, антигенность продуктов конденсации остается достаточной, чтобы вызвать формирование иммунозащитного ответа организма — образование антител, нейтрализующих исходный токсин. Именно таким способом и получают анатоксины.

Токсины обладают свойством флюоресценции в ультрафиолетовом свете, что может быть использовано для их неспецифической индикации. Считают, что флюоресценция зависит от наличия в молекулах токсинов определенных аминокислот $H_2NCH(R)COOH$, где R — 3-индолилметил (триптофан), $C_6H_5CH_2$ (фенилаланин), 4-$HOC_6H_4CH_2$ (тирозин).

Для обнаружения токсинов пригодны многочисленные цветные реакции белков: на наличие пептидных связей в молекуле, на любые или какие-то конкретные аминокислоты. Все эти реакции неспецифичны.

9.4. БОТУЛИНИЧЕСКИЕ ТОКСИНЫ И ВЕЩЕСТВО XR

Экзотоксины ботулинических бактерий Clostridium botulinum различных штаммов представляют собой смесь двух биополимеров — нейротропного α-токсина, являющегося полипептидом, и гемагглютинирующего β-токсина (гликопротеида). Собственно ботулиническими токсинами, или ботулотоксинами, называют только нейротропные компоненты.

Известно семь типов ботулотоксинов (A, B, C, D, E, F, G), входящих в состав экзотоксинов ботулинических бактерий разных штаммов, зафиксированных в тех или иных географических регионах планеты. Ботулотоксины всех типов подобны друг другу по характеру поражающего действия, хотя различаются первичными структурами (набором и количеством аминокислот, последовательностью их сцепления), степенью токсичности и иммуногенными свойствами: антитоксин ботулотоксина каждого типа не нейтрализует токсины других типов. Для человека наиболее опасны ботулотоксины типов A, B, E, F, из которых максимальной токсичностью характеризуется ботулинический токсин типа A. Именно он подробно изучен в военных центрах США, Великобритании и Канады.

Продуцентом ботулотоксина A является бактерия наиболее часто встречающегося соответствующего штамма, имеющая вид жгутиконосной палочки, малоподвижной в питательной среде. Физиологический характер бактерии таков, что она культивируется только при отсутствии воздуха на белковой питательной среде, которая может быть и недоброкачественной. Бактерия впервые была открыта на плохо прокопченной колбасе, откуда и получила свое название (лат. botulus — колбаса). В неблагоприятных условиях кислородсодержащей атмосферы бактерия трансформируется в спору, по внешнему виду напоминающую теннисную ракетку.

Споры бактерий типа A выдерживают солнечный свет, глубокое охлаждение до температуры минус 253° C и сохраняют жизнеспособность после 6—8-летней выдержки в пресной и двухмесячной в соленой воде. Они способны к воспроизводству после высушивания в течение 347 дней и более чем столетнего пребывания в почве. Жизнеспособные споры ботулотоксина можно встретить в овощах и фруктах, в личинках мух и дождевых червях, в тканях рыб, птиц и многих животных, в кишечнике человека и животных. Уничтожение спор может быть достигнуто путем кипячения в воде (в течение 6 ч при температуре 100° C или 20 мин при температуре 120° C), не менее чем 24-часовой обработкой 20% формалином или нагреванием в течение 1 ч в 10% соляной кислоте.

В благоприятных условиях споры за 30—40 мин прорастают в вегетативную бактериальную форму, способную к размножению. Размножение бактерий возможно

только в анаэробных условиях. В качестве питательной среды могут использоваться любые белковые продукты: недостаточно просоленное мясо, неправильно обработанные мясные, рыбные, бобовые или грибные консервы, преимущественно домашнего приготовления. В связи с этим даже в высокоразвитых в техническом отношении странах нередки случаи бытовых отравлений ботулиническим токсином («ботулизмы») с высоким уровнем смертности. По данным на 1965 год из числа получивших ботулинические отравления умерли в Великобритании 76,5%, в США 65%, в Дании 40,6%, в Японии 31,9%, в СССР — 24,5% людей.

Для искусственного получения ботулинических экзотоксинов бактерии соответствующего штамма культивируют без доступа воздуха при температуре 30—38° С на стерилизованной питательной среде, представляющей собой водную суспензию рыбной или кукурузной муки в 1—5% соляной кислоте с добавкой нужных микроэлементов. Размножение бактерий, сопровождающееся выделением в воду токсина, осуществляется столь интенсивно, что через несколько дней (7 сут в случае бактерий штамма А или 5 сут в случае бактерий штамма Е) активность среды достигает 2—3 млн мышиных единиц[1] в 1 мл.

После разделения фаз на бактериальном фильтре, не пропускающем микробные клетки, токсин осаждают из фильтрата 20% раствором поваренной соли или 0,3—0,4% гелем полифосфата натрия и отделяют на центрифуге.

Очистку экзотоксина-сырца осуществляют путем экстракции буферным раствором (pH=6,5) с последующим осаждением этанолом при температуре 10—12° С либо гель-фильтрацией на сефадексах. Нейротропный α-токсин отделяется от гемагглютинирующего β-токсина при pH=7,5 и более. Многократным повторением операций по очистке может быть достигнуто получение аморфного или кристаллического ботулотоксина любого типа требуемой степени чистоты. Токсичность нейротропных ботулинических токсинов приведена в табл. 9.1.

---

[1] Мышиная единица (летальная мышиная токсодоза *DLM*) — стандартная международная единица активности веществ природного происхождения, под которой понимают количество яда, вызывающее при внутрибрюшинной инъекции гибель белой мыши массой 20 г в течение 15 мин.

Таблица 9.1

Токсичность нейротропных ботулинических токсинов

Тип	Молекулярная масса		LD_{50}, мг/кг (мыши, внутрибрюшинно)
	Домен А	Домен В	
A	51 000	99 000	$4{,}25 \cdot 10^{-7}$
B	53 000	112 000	$4{,}4 \cdot 10^{-7}$
C	53 000	98 000	$2 \cdot 10^{-6}$
D	60 000	110 000	$6 \cdot 10^{-7}$
E	50 000	102 000	$1{,}04 \cdot 10^{-5}$
F	51 000	108 000	$1{,}25 \cdot 10^{-6}$
G	—	—	$1 \cdot 10^{-6}$

Кристаллический нейротропный α-токсин типа А, выделенный в виде бесцветных игл, представляет собой двудоменную глобулу с молекулярной массой около 150 тыс., в состав которой включены до 1500 аминокислотных остатков. Домены А (молекулярная масса около 51 тыс.) и В (молекулярная масса примерно 99 тыс.), являющиеся линейными полипептидами, связаны друг с другом одним дисульфидным мостиком.

Поражающее действие токсина связано с нарушением нервно-мышечной передачи и является результатом блокады выделения ацетилхолина из синаптических пузырьков в синапсах периферической и центральной нервной системы. Домен В при этом отвечает за транспортирование ботулотоксина в организме, рецепцию на пресинаптической мембране нейрона и структурную перестройку околорецепторного участка этой мембраны с формированием в ней трансмембранного канала. Домен А, освободившийся в результате восстановления дисульфидной связи, проникает по этому каналу в цитоплазму нервной клетки и препятствует выделению медиатора. Это ведет к прерыванию межнейронной передачи нервных импульсов. Такого рода блокада нервно-мышечной передачи проявляется в паралитических эффектах.

Пищевое отравление ботулотоксином всегда связано с наличием периода скрытого действия, продолжительность которого зависит от принятой дозы и составляет от нескольких часов при поражении самим токсином до 2—3 сут при употреблении в пищу зараженных им продуктов.

Признаки поражения появляются внезапно и начи-

наются с ощущения слабости, общей подавленности, тошноты, а затем и частой повторной рвоты. Через 3—4 ч после начала развития симптоматики наблюдается головокружение, зрачки глаз расширяются и перестают реагировать на внешние раздражители. Зрение становится неотчетливым: пораженный видит все окружающее как бы в тумане; часто развивается двоение в глазах.

Последующие симптомы связаны с прекращением функций слюнных и потовых желез. Кожа становится сухой, ощущаются сухость во рту и жажда, сильные боли в желудке. Возникают затруднения в глотании пищи и даже воды: наступает паралич глотательной мускулатуры. Речь пораженного становится невнятной, голос очень слабым. Иногда могут наблюдаться расстройство дыхания и судороги.

Аналогичная симптоматика характерна при попадании аэрозолей ботулинических токсинов через органы дыхания и через желудочно-кишечный тракт, а также при введении экзотоксинов в кровяное русло. В случае летальных доз смерть наступает спустя несколько суток в результате паралича дыхательной мускулатуры и сердечной мышцы. При нескольких летальных дозах токсина симптоматика «смазана» во времени и смерть может наступить спустя двое-трое суток, а при 100—1000 летальных дозах — в течение нескольких часов. При нелетальных дозах полное выздоровление наступает нескоро: местные параличи мышц, иннервируемых лицевыми нервами, и двоение в глазах длятся месяцами.

В табл. 9. 1 приведена средняя смертельная доза для мышей кристаллического ботулотоксина типа А. Смесь α-токсина с сопутствующим ему гемагглютинирующим β-токсином (аморфная форма) характеризуется несколько меньшей токсичностью. Так, для природного ботулинического экзотоксина типа А токсодоза LD_{50} $1{,}5 \times 10^{-6}$ мг/кг (мыши, внутрибрюшинно).

Высокая токсичность и доступность ботулинических экзотоксинов обусловили рассмотрение их в США, Великобритании и Канаде в 60—70-х годах в качестве химических агентов смертельного действия. В результате многолетних исследований к 1975 г. аморфный ботулотоксин типа А был принят на вооружение армии США под шифром XR. Запасы токсина хранятся в арсенале Пайн-Блафф (штат Арканзас).

Боевое назначение XR — уничтожение живой силы

противника. Достижение этой цели предусматривается прежде всего аэрогенным заражением приземного слоя атмосферы порошкообразным XR из генераторов аэрозолей или гелеобразными токсинными рецептурами из дисперсионных боевых приборов авиации. Относительная токсичность при ингаляции для человека LCt_{50} 0,00002 мг · мин/л для сухого XR и 0,0001 мг · мин/л — для его рецептур. Период скрытого действия составляет несколько часов, летальный исход может наступить в течение 1—3 сут. Аэрозоль не теряет поражающих свойств в воздухе до 12 ч. Токсин может быть использован также в средствах микстовых поражений. Подкожные токсодозы для человека (ориентировочно) LD_{50} $2 \cdot 10^{-6}$—$4 \cdot 10^{-5}$ мг/кг. Период скрытого действия и сроки летального исхода короче, чем при ингаляции, и составляют от нескольких десятков минут до нескольких часов. Нельзя исключать возможность диверсионного заражения XR питьевой воды и продуктов питания. Для человека пероральная токсодоза LD_{50} $5{,}7 \cdot 10^{-5}$ мг/кг. Таким образом, XR — наиболее токсичное из всех известных на сегодняшний день смертоносных веществ природного и синтетического происхождения.

По внешнему виду XR представляет собой мелкий порошок серого цвета без вкуса и запаха. Гигроскопичен и образует в воде, водных растворах солей и кислот (pH=2—7) стабильные лиофильные гели с концентрацией XR 1—2,5 г/л. В сухом виде устойчив на солнечном свету при температуре от минус 30 до плюс 50° С и инертен к гнилостным бактериям. В темноте при низкой температуре и в бескислородной атмосфере может сохраняться в течение нескольких лет. Возможно хранение XR в виде токсинных рецептур — кислых лиофильных гелей с добавкой консервантов (белков и полисахаридов). Сроки хранения рецептур в темноте при температуре 0—4° С — до 13 лет.

Химические свойства XR аналогичны для всех токсинов. Он имеет удовлетворительную термическую устойчивость, выдерживает 90-часовое прямое солнечное облучение, относительно инертен к кислым и нейтральным водным средам. Так, в холодной непроточной воде XR сохраняется в течение недели. Гидролиз с образованием нетоксичных полипептидных фрагментов завершается при температуре 80° С в течение 1 ч, при температуре 100° С — за 10—15 мин. Скорость гидролиза несколько возрастает в щелочных средах.

Дезактивация XR может быть достигнута водными растворами веществ окислительно-хлорирующего действия с содержанием активного хлора 100—350 мг/л, например 0,1—0,2% растворами хлораминов или гипохлоритов. Особенно легко дезактивируют XR растворы формальдегида: после обработки зараженных поверхностей 10—40% формалином токсичность снижается на 99% в течение одной минуты.

Способность XR флюоресцировать в ультрафиолетовой области спектра позволяет осуществлять инструментальную неспецифическую индикацию токсина. Идентификация XR затруднена, поскольку внешние признаки его применения могут отсутствовать, а специфическая индикация возможна только с использованием методов иммунобиологии, требующих значительного времени.

Защита от аэрозоля XR надежно обеспечивается противогазами и респираторами. Лечение пораженных основано на симптоматическом принципе: на любой стадии используются антитоксины совместно с антибиотиками, а на поздних стадиях — дополнительно вводятся сосудорасширяющие средства и стимуляторы сердечной деятельности и дыхательного центра. Такими способами может быть обеспечено снижение смертности с 90% до 15—30%. Относительно невысокая надежность терапевтического эффекта антитоксинов и антибиотиков объясняется заведомой несвоевременностью их применения в связи с наличием периода скрытого действия XR: поражение развивается значительно раньше, чем проявляются его признаки.

Наиболее эффективным методом медицинской защиты является профилактическая иммунизация вакцинами анатоксина. Однако при этом следует иметь в виду, что 10—30% людей неспособны к иммунизации, а возникновение искусственного иммунитета к XR у остальных людей достигается лишь в течение четырех недель и более. К тому же в дозах XR 10^3—10^4 LD_{50} даже появившийся искусственный иммунитет может быть преодолен.

9.5. СТАФИЛОКОККОВЫЕ ЭНТЕРОТОКСИНЫ И ВЕЩЕСТВО PG

Экзотоксины шаровидных малоподвижных неспорообразующих бактерий — стафилококков представляют

собой смеси биополимеров, характеризующихся цитотоксичностью. Поражающее действие обусловлено наличием в их составе энтеротоксинов (греч. enteron — кишка), провоцирующих развитие у пораженных желудочно-кишечных интоксикаций, что приводит к временному выведению живой силы из строя.

Наибольшее внимание зарубежных военных специалистов привлекают стафилококковые энтеротоксины, продуцируемые золотистыми стафилококками (Staphylococcus aureus) различных штаммов. Эти бактерии широко распространены в природе. В виде шаров диаметром 0,8—1,1 мкм, скомпонованных в «виноградные гроздья», они способны депонироваться в тканях всех растений и животных, насыщенных липидными и углеводными компонентами, в том числе в подкожных тканях человека и животных. Стафилококки — устойчивые аэробы. Они склонны к размножению с выделением экзотоксинов в кислородсодержащей среде, когда подавлены другие виды микроорганизмов, особенно продуцирующих протеолитические ферменты. Наиболее типично заражение теми или иными штаммами золотистых стафилококков молока, сладких творожных масс, кондитерских кремов и других подобных продуктов питания, что и создает опасность пищевых интоксикаций.

Таблица 9.2

Характеристика стафилококковых энтеротоксинов

Тип	Молекулярная масса	Число аминокислотных остатков	Эффективная доза ED_{50} мг/кг (макаки-резус)	
			Внутривенно	Перорально
A	27 800	241	0,00012	0,002
B	28 336	239	0,0001	0,0009
C_1	34 100	296	0,0002	—
C_2	32 000	255	0,00005	0,003
D	31 000	261	—	0,0005
E	29 800	259	0,0002	—

К настоящему времени известно шесть различных антигенных типов стафилококковых энтеротоксинов, характеристика которых приведена в табл. 9.2. В научной литературе часто употребляется сокращенное написа-

ние: SEA вместо «стафилококковый энтеротоксин типа А», SEB вместо «стафилококковый энтеротоксин типа В» и т. д. Род стафилококков насчитывает множество культур, которые вырабатывают биологически активные соединения, так что не исключено появление токсинов новых типов.

Исследованиями зарубежных специалистов установлено, что по совокупности свойств наиболее пригодным для боевого применения является SEB. К 1975 г. техническая рецептура на основе этого токсина была принята на вооружение армии США и получила шифр PG. Она относится к инкапаситантам и предназначена для временного выведения живой силы из строя.

Основными путями поступления PG в организм являются органы дыхания, желудочно-кишечный тракт и открытые раневые поверхности. Энтеротоксин избирательно нарушает водопроницаемость стенок кровеносных капилляров, пронизывающих эпителий тонкого кишечника, с одновременным раздражением эметического (ответственного за рвотные рефлексы) центра головного мозга, опосредствованным через симпатические и парасимпатические нервные волокна.

Признаки поражения PG в целом носят характер пищевых отравлений, наступают неожиданно и очень бурно после периода скрытого действия со средней продолжительностью 3 ч с разбросом от 30 мин до 6 ч в зависимости от дозы и пути поступления в организм. Период скрытого действия минимален при ингаляционном поражении аэрозолем PG и составляет от нескольких минут до нескольких десятков минут. Начальными симптомами являются усиливающиеся слюнотечение, тошнота и рвота. Потом начинаются сильная резь в животе и неудержимый кровавый понос. Симптомы сопровождаются высшей степени слабостью в сочетании с падением кровяного давления, снижением температуры тела, угнетением деятельности центральной нервной системы и затихают примерно через 24 ч; все это время пораженный абсолютно небоеспособен.

Поражения со смертельным исходом крайне редки и могут быть только у нездоровых, обессиленных людей или при отравлениях очень большими дозами PG. По оценкам специалистов, смертность при отравлениях PG не превышает 5%. Только при 250 ID_{50} и более смертность несколько увеличивается в связи с дополнительным развитием отека легких.

Для людей средневыводящая из строя токсодоза PG при пероральном поступлении в организм ID_{50} 0,0004 мг/кг, начальные признаки поражения отмечаются при ED_{10} 0,000015 мг/кг. В случае заражения атмосферы аэрозолем PG ICt_{50} 0,02 мг · мин/л, хотя уже в концентрации 0,0005 мг/л при одноминутной экспозиции возникают тошнота и рвота. Значения LCt_{50} и LD_{50} в сотни раз превышают временно выводящие из строя. Так, для обезьян при внутривенном введении энтеротоксина эффективная доза, вызывающая рвоту и понос, равна 0,0001 мг/кг, а смертельная LD_{50}—0,025 мг/кг, т. е. в 250 раз выше.

Стафилококковый энтеротоксин типа B — это линейный одноцепочечный полипептид, вторичная структура которого описывается частично деформированной спиралью с одной внутримолекулярной дисульфидной связью. Токсин не выделен в кристаллическом виде. Вещество PG — это очищенный и высушенный аморфный SEB, имеющий вид пушистого белого порошка без вкуса и запаха. Он гигроскопичен и растворяется в воде с образованием гелей.

Вещество PG термически устойчивее XR: в сухом виде оно выдерживает нагревание до температуры 80° С и не теряет физиологической активности даже после 30-минутного кипячения в воде. Если учесть, что токсин отличается еще большей стабильностью в пищевых продуктах, то можно сделать вывод о непригодности к употреблению зараженного им продовольствия даже после кипячения.

Под действием формальдегида PG теряет свою физиологическую активность. Вещества окислительно-хлорирующего действия могут применяться для дезактивации PG, но реагируют с ним медленно.

Для получения PG на питательной среде, основу которой составляют мясопептонный агар-агар или картофель, в аэробных условиях инкубируют культуру соответствующего штамма золотистого стафилококка. Клетки культуры отделяют на бактериальном фильтре, фильтрат очищают, замораживают и образовавшиеся мелкие кристаллы воды удаляют в глубоком вакууме.

Для защиты от аэрозолей PG пригодны противогазы и респираторы. Лечение пораженных основано на использовании методов симптоматической терапии.

9.6. ОЦЕНКА ТОКСИНОВ

Основным назначением токсинов является уничтожение или временное выведение из строя живой силы на поле боя, а также акты диверсий различного масштаба в ближнем и глубоком тылу противника. При этом токсины из-за своей высокой физиологической активности пригодны для выполнения самой сложной боевой задачи, решаемой с помощью химического оружия, — поражения живой силы, защищенной противогазами и средствами индивидуальной защиты кожи. Эта задача может быть выполнена с использованием токсинов путем непосредственного введения их в кровь с помощью зараженных механических поражающих элементов боеприпасов взрывного типа. Считается, что для достижения равного поражающего эффекта потребная боевая концентрация XR вдвое ниже соответствующей концентрации VX и в шесть раз — концентрации GB.

В боевых условиях токсины могут применяться для заражения приземного слоя атмосферы в виде тонкодисперсного аэрозоля путем использования порошкообразных, гелеобразных или жидких рецептур с помощью авиационных генераторов аэрозолей, кассет или боеголовок ракет с дистанционными взрывателями. Такие способы применения позволяют заразить токсинами атмосферный воздух над большими площадями и вызвать массированное поражение живой силы.

Зарубежными военными специалистами подсчитано, что при расходе XR 5—6 кг/км² образуется облако аэрозоля с глубиной распространения до 6 км. На всей этой глубине будет создана концентрация токсина, обеспечивающая уничтожение или выведение из строя 50% живой силы, не принявшей мер защиты в течение одной минуты. Поражающее действие аэрозоля сохраняется до 12 ч. Аналогично заражение атмосферы аэрозолем PG с нормой расхода 50—60 кг/км² обеспечит при 30-минутной экспозиции массированное выведение из строя на срок не менее суток.

Наиболее перспективным токсином для применения в боевых условиях считают PG. Он легко переводится в аэрозольное состояние, устойчивее XR и отличается быстродействием, особенно при заражении атмосферы. К достоинствам PG относят отсутствие у него вкуса, цвета и запаха, а также временную потерю живой силой боеспособности с признаками чисто пищевого от-

равления. Это дает возможность ввести противника в заблуждение и скрыть факт применения оружия массового поражения.

Наибольшую потенциальную опасность в качестве диверсионного средства для отравления воды, продовольствия и фуража представляет собой XR и кристаллический ботулинический токсин типа А.

По оценке специалистов Всемирной организации здравоохранения, для отравления источника воды, рассчитанного на 50 тыс. человек, достаточно 140 г XR. Если в течение суток не будут приняты меры по обеззараживанию воды и не будет организована медицинская помощь ее потребителям, то поражения со смертельным исходом составят до 40 тыс. человек. Даже в том случае, если лечебные мероприятия начнутся сразу после обнаружения у 5—10% людей явных признаков ботулинического поражения, летальность составит до 50%.

По взглядам зарубежных военных специалистов, токсины целесообразно применять в подготовительный период боевых операций, т. е. за несколько часов — сутки до начала наступления своих войск, с тем чтобы в максимальной степени использовать поражающие свойства токсинов. Благодаря особенностям физических свойств и высокой физиологической активности применение аэрозолей токсинов легко поддается маскировке путем одновременного применения дымовых и других маскирующих средств. Это создает реальную опасность нераспознавания химического нападения, что чревато тяжелыми последствиями.

Появление в иностранных армиях токсинов, как никогда прежде, остро ставит задачу привить всему личному составу прочный навык: всякий артиллерийский налет, ракетный или авиационный удар условно считать химическим и принимать необходимые меры защиты до получения заключения химической разведки об отсутствии заражения атмосферы и местности.

Токсины очень трудно определить в полевых условиях, особенно в безопасных концентрациях. Защитой от токсинов служат противогазы, респираторы, противопыльные ватно-тканевые маски и повязки. Дезактивация токсинов может быть достигнута водными растворами формальдегида и веществами окислительно-хлорирующего действия.

Познание механизмов поражающего действия токси-

нов открывает новые направления в химии и фармакологии токсичных полипептидов. Так, на примерах действия ботулинических и некоторых других эндо- и экзотоксинов было установлено, что их активность обусловлена кооперативным действием доменов, из которых они скомпонованы. При этом во всех случаях один из доменов обеспечивает транспортирование токсина к биомишени, ее «узнавание», рецепцию на мембране клетки-мишени и структурную перестройку мембраны с формированием трансмембранного канала. Второй домен, проникая по этому каналу внутрь клетки, оказывает непосредственно поражающее действие.

Это наблюдение привело специалистов к мысли о возможности создания искусственных двудоменных гибридных композиций, которые могли бы характеризоваться непредсказуемым физиологическим и иммуногенным действием. Работы по созданию таких «химерных токсинов» ведутся во многих научных центрах США, Канады, Великобритании, Франции, ФРГ, Норвегии и Японии.

По-видимому, подобные исследования находятся еще на методологической стадии, хотя в 1983 г. в американском журнале «Природа» сообщалось о создании двух высокотоксичных гибридных полипептидов: гибридов домена А рицина (эндотоксин, содержащийся в бобах растения клещевины, из которых получают касторовое масло), а также токсофорного домена дифтерийного гистотоксина с соответствующими антителами. При этом прогнозировалось, что 10 мкг каждого такого «иммунотоксина» смертельны для человека, причем разработка средств медицинской защиты, основанных на принципах иммунобиологии, невозможна или по крайней мере существенно затруднена.

Создание полусинтетических гибридных «химерных токсинов» и изыскание новых природных токсичных полипептидов, безусловно, следует рассматривать как наиболее опасные пути совершенствования химического оружия вероятного противника.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение ядовитых веществ на войне осуждалось международными документами еще задолго до начала массового производства и применения отравляющих веществ на поле боя, когда отмечались лишь единичные случаи использования химических средств в военных целях.

Уже в Санкт-Петербургской декларации европейских государств 1868 г. обращается внимание на существование «границ, в которых потребности войны должны остановиться перед требованиями человеколюбия». Использование ядов и отравленного оружия в ходе боевых действий осудила Брюссельская международная конфедерация 1874 г. по кодификации законов и обычаев войны. На Гаагской (1899 г.) конференции по международно-правовой регламентации правил ведения войны была принята декларация о неупотреблении снарядов, «единственное назначение которых — распространение удушающих или вредоносных газов», а в 1907 г. — конвенция, которая запрещает «употреблять яд или отравленное оружие», а также «оружие, снаряды или вещества, способные причинять излишние страдания».

Применение отравляющих веществ было запрещено Версальским мирным договором 1919 г., официально завершившим первую мировую войну, и Вашингтонской конференцией 1921 г.

Наиболее полным и авторитетным международным документом является подписанный в Женеве 17 июня 1925 г. «Протокол о запрещении применения на войне удушливых, ядовитых или других подобных газов и бактериологических средств», ратифицированный правительством СССР 5 апреля 1928 г. К настоящему времени Протокол ратифицировали более 100 государств.

Советское государство последовательно выступает за

запрещение химического оружия, что подтверждается многочисленными официальными документами. Так, в 1929 г. СССР внес в комиссию Лиги Наций по разоружению проект резолюции о запрещении производства отравляющих веществ, который был отклонен капиталистическими государствами.

Призыв ко всем странам, не присоединившимся или не ратифицировавшим Женевский протокол 1925 г., присоединиться и ратифицировать его содержится в проектах резолюций советских делегаций, обсуждавшихся Советом Безопасности ООН в 1952 г. и VIII сессией Генеральной Ассамблеи ООН в 1953 г.

Новой важной инициативой явилось внесение советской делегацией совместно с делегациями других социалистических стран на рассмотрение XXIV сессии Генеральной Ассамблеи ООН 19 сентября 1969 г. вопроса «О заключении Конвенции о запрещении разработки, производства и накопления запасов химического и бактериологического (биологического) оружия и его уничтожении».

Дальнейшее развитие международного движения за запрещение химического и биологического оружия происходило под влиянием выдвинутой XXIV съездом КПСС «Программы мира», отразившей различные аспекты борьбы за мир и международное сотрудничество. Эта программа получила логическое развитие на всех последующих съездах КПСС.

В 1972 г. Советский Союз и другие социалистические страны внесли в Комитет по разоружению (Женева) проект Конвенции, послуживший началом разработки проекта международного договора о запрещении химического оружия.

Советский Союз, неуклонно выполняя положения «Программы мира», на II специальной сессии Генеральной Ассамблеи ООН по разоружению (июнь 1982 г.) внес предложение, касающееся «Основных положений Конвенции о запрещении разработки, производства и накопления запасов химического оружия и его уничтожении». Однако США и их союзники по блоку НАТО продолжают военно-химические и военно-токсикологические исследования, направленные на поиски новых ОВ, ядов и токсинов, разработку их промышленного производства, средств и способов применения в военных целях.

Необходимость запрещения химического оружия по-

стоянно включена в «пакет мирных инициатив» Советского Союза. В Заявлении М. С. Горбачева от 15 января 1986 г. говорится, что «Советский Союз считает вполне реальной задачу полностью ликвидировать еще в этом столетии и такое варварское оружие массового уничтожения, как химическое. Советский Союз стоит за быстрейшую ликвидацию этого оружия и самой промышленной базы для его изготовления».

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Защита от оружия массового поражения/Под ред. В. В. Мясникова. — 2-е изд., перераб. и доп. М.: Воениздат, 1989.

Каракчиев Н. И. Военная токсикология и защита от ядерного и химического оружия. 4-е изд., перераб. и доп. Ташкент: Медицина, 1988.

Степанов В. В. Отравляющие вещества. ЖВХО им. Менделеева. 1968. № 6.

Херш С. Химическое и биологическое оружие: Тайный арсенал Америки: Пер. с англ. М.: Воениздат, 1970.

Холодная смерть: Химическое оружие и средства массового уничтожения: Пер. с нем. М.: Прогресс, 1985.

Grochler O. Der laut lose Tod. Verlag der Nation. Berlin, MV, 1984.

Matousek J., Tomeček I. Analyse synthetischer Gifte. Berlin, 1965.

Franke S. Lehrbuch der Militärchemie. Berlin, MV, 1976.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

N,N-Диметиламидо-О-этилцианфосфат — см. GA
Диметилфосфит 83
ДИНА 78, 90
Диоксиацетон 164, 171
Дифенилоксиуксусной кислоты 3-хинуклидиловый эфир — см. BZ
Дифенилхлорарсин 6, 9, 220
Дифенилцианарсин 220
Дифосген 6, 30, 186, 212
Домены 246
ДФФ — см. PF-3
Зарин 9, 12, 57, 58
Зоман 9, 12, 57, 58, 91
Зоотоксины 241
Изопропиловый спирт 231
Изопропилметилфторфосфонат — см. GB
Инкапаситанты 53, 190
Иприт 6, 9, 10, 39, 40, 121
Ирританты 53, 202
Капсаицин 223
Карбонил 176
Карбонилхлорид — см. CG
Карбофос 24, 25
Кислородный иприт 9, 143
Конваллятоксин 239
Лакриматоры 203
Лизергиновой кислоты диэтиламид — см. LSD
Люизит 24, 147
α-Люизит 148
Люизит А 148
β-Люизит 148
Люизит В 148
МАО — см. Моноаминооксидаза
Метилдихлорфосфин 110
Метиленовая синь 163
Метилфосфоновой кислоты дифторангидрид 87, 229
Метилфосфоновой кислоты дихлорангидрид 86, 229
Метрамак 118
Микробные токсины 241
МИНА 78, 90
Моноаминооксидаза 197
Моноизоинитрозоацетон — см. МИНА
Мышиная единица (DLM) 250
Мышьяковистый водород 174
Нейротоксины 242
Никотингидроксамовая кислота 78, 90
Нитрохлороформ — см. PS
Обидоксим 76
Окись углерода 176
Палитоксин 239
2-ПАМ 77, 78, 90
Пеларгоновой кислоты морфолид 224
Пинаколилметилфторфосфонат — см. GD
Пинаколин 95
Пинаколиновый спирт 95, 232
Пируватоксидаза 148
Полуторный иприт — см. Q
Потенцирование 24
Пропилнитрит 163
Пятифтористая сера 189
Рицин 13
Сакситоксин 239
Салицилальдоксим 78
Серотонин 196
Сесквииприт — см. Q
Синергизм 24
Синильная кислота 6, 158
Стафилококковые энтеротоксины 13, 254
Стерниты 204
Табун 9, 40, 57, 115
Тетрам 118
Тетродотоксин 239
ТМБ-4 76

Токсины — ингибиторы ферментов 243
Токсины-ферменты 242
Токсины-эффекторы 242
ТОКФ 25
Трехфтористый хлор 57, 188
Треххлористый мышьяк 6, 158
Трилон 46 57, 58
Трилон 83 57, 115
Трилон 144 57, 58
Тримедоксим — см. ТМБ-4
Трихлорметилхлорформиат — см. DP
Трихлорметилхлоркарбонат — см. DP
Трихлорнитрометан — см. PS
Угарный газ 176
Унитиол 149
Фенацил хлористый — см. CN
Фитотоксины 241
Фосген 4, 5, 6, 9, 20, 37, 88, 178, 212
Фосгеноксим 40
Фосфин 175
Фосфорилтиохолины 58, 97
Фосфористый водород 175
«Химерные токсины» 260
3-Хинуклидилбензилат — см. BZ
3-Хинуклидилфенилгликолат — см. BZ
Хлор 3
Хлорацетофенон 9, 214
о-Хлорбензальмалононитрил — см. CS
2-Хлорбензилиденмалонодинитрил — см. CS
о-Хлорбензилиденмалоновой кислоты динитрил 205
β-Хлорвинилдихлорарсин — см. L
10-Хлор-5,10-дигидрофенарсазин — см. DM
Хлорметилфенилкетон — см. CN
Хлормуравьиной кислоты трихлорметиловый эфир — см. DP
Хлорокись углерода — см. CG
Хлорпикрин 5, 23, 30, 186, 211
Хлоругольной кислоты трихлорметиловый эфир — см. DP
Хлорциан 23, 171
1-Хлор-2-(2-хлорэтилтио)-этан — см. HD
2-Хлорэтенилдихлорарсин — см. L
Цианистоводородная кислота — см. AC
Цианистый водород — см. AC
Циановой кислоты хлорангидрид — см. CK
Цианофосфорной кислоты этилового эфирв диметиламид — см. GA
α-Циан-β-(*о*-хлорфеиил)акрилонитрил — см. CS
Цитотоксины 242
Цитохромоксидаза 160
Чихательные вещества — см. Стерниты
Экзотоксины 242
Эндотоксины 242
Этилзарин 118

УКАЗАТЕЛЬ ИНОСТРАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

A 97
AC 20, 23, 28, 41, 45, 52, 54, 158
Adamsit 217
Azin 217
BZ 13, 36, 38, 52, 192
CAP 215
CB 205
CG 20, 26, 28, 37, 39, 45, 52, 54, 178
CK 23, 52, 171
Clark I 220
Clark II 220
CN 23, 37, 38, 39, 41, 52, 53, 214
CNB 215
CNC 215
CNS 215
CR 13, 14, 52, 209
CS 13, 14, 34, 38, 52, 204
CS-1 206
CS-2 206
D-7 — см. GA
DA 220
DC 220
Delysid 196
DF 229
DFP 11, 57, 117
Diphosgen 186
DM 28, 37, 38, 41, 52, 53, 217
DP 30, 37, 52, 186
D-Stoff 178
F 97
Forestite 158
G34 122
GA 40, 52, 58, 115
GB 20, 22, 27, 28, 29, 37, 38, 39, 45, 46, 48, 51, 52, 53, 58, 59, 118
GB-2 227, 229
GD 22, 28, 38, 39, 44, 52, 53, 54, 58, 73, 91, 119
GD-2 229
GE 118
Gelan 115
Gelbkreuz 122
GF 119
GP 119
Grandite 215
H 41, 122
HD 18, 21, 23, 24, 26, 27, 28, 31, 37, 38, 39, 40, 41, 43, 44, 52, 53, 73, 121
HN 38, 39, 40
HN-1 155
HN-2 155
HN-3 44, 155
HQ 24, 144, 145
HS 122
HT 24, 143
JL 159
JP 229
KB-10 227
KB-16 227
Klop 211
KZ 229
L 24, 44, 52, 53, 147
Lewisit 147
Lewisite 147
α-Lewisite 147
Lewisite A 147
Lost 147
LSD 196
LSD-25 196
Lysergide 196
M-1 147
M.O 122
Mustard 122
Mustardgas 122
N-Lost 9
NM 233
OCBM 205
O-Lost 9, 143
O-Salz 215
Palite 178
Perstoff 186

PF-3 11, 114, 117
PG 254
PS 30, 38, 39, 44, 52, 211
Q 144
QL 233
SA 174, 227
Schwefelyperit — см. HD
SEA 256
SEB 256
Senfgas 122
SN 201
Superpalite 186
Surpalite 186
T 143
T46 — см. GB
T83 — см. GA
T144 — см. GB
VE 98
VG 98, 118
VM 98
VM-Stoff 122
VN 158
Vomiting Gas 211
VS 98
VX 12, 21, 28, 29, 36, 38, 39, 40, 44, 46, 49, 50, 52, 53, 73, 97
VX-2 227, 232
XR 248
Yc 122
Yperit 122
Yperite 122
Yt 122

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	3
Глава 1. Характеристика отравляющих веществ	16
1.1. Общие положения	—
1.2. Физические и физико-химические свойства	19
1.2.1. Плотность	—
1.2.2. Растворимость	21
1.2.3. Давление насыщенного пара	25
1.2.4. Температура кипения и плавления	26
1.2.5. Максимальная концентрация	28
1.2.6. Вязкость и поверхностное натяжение	30
1.2.7. Способность к образованию аэрозолей	32
1.3. Химические свойства	35
1.3.1. Отношение к нагреванию	36
1.3.2. Действие воды	37
1.3.3. Действие различных химических реагентов	38
1.4. Боевые свойства	41
1.4.1. Боевая концентрация	—
1.4.2. Плотность заражения	42
1.4.3. Стойкость заражения	43
1.4.4. Глубина распространения облака зараженного воздуха	46
1.4.5. Токсичность	48
1.5. Классификация отравляющих веществ	52
Глава 2. Отравляющие вещества нервно-паралитического действия	56
2.1. Общая характеристика	—
2.2. Вещество GB	58
2.2.1. Токсические свойства	59
2.2.2. Физические свойства	63
2.2.3. Химические свойства	64
2.2.4. Способы получения	83
2.2.5. Защита от GB	88
2.3. Вещество GD	91
2.3.1. Токсические свойства	—
2.3.2. Физические свойства	92
2.3.3. Химические свойства	93
2.3.4. Способы получения	95
2.3.5. Защита от GD	96
2.4. Вещество VX	97
2.4.1. Токсические свойства	99
2.4.2. Физические свойства	101
2.4.3. Химические свойства	—

Стр.
2.4.4. Способы получения 109
2.4.5. Защита от VX 112
2.5. Другие вещества нервно-паралитического действия . . 114
2.5.1. Табун 115
2.5.2. Диизопропилфторфосфат 116
2.5.3. Амитон 117
2.5.4. Алкилфторфосфонаты 118
Глава 3. Отравляющие вещества кожно-нарывного действия 120
3.1. Общая характеристика . . . . . —
3.2. Вещество HD 121
3.2.1. Токсические свойства 123
3.2.2. Физические свойства 128
3.2.3. Химические свойства 130
3.2.4. Способы получения 141
3.2.5. Защита от HD 145
3.3. Другие вещества кожно-нарывного действия 147
3.3.1. Вещество L . . . . . —
3.3.2. Вещества HN-1, HN-2, HN-3 155
Глава 4. Отравляющие вещества общеядовитого действия 158
4.1. Общая характеристика . . . . . —
4.2. Вещество AC . . . . . —
4.2.1. Токсические свойства 159
4.2.2. Физические свойства 164
4.2.3. Химические свойства 165
4.2.4. Способы получения 169
4.2.5. Защита от AC 170
4.3. Вещество CK 171
4.4. Другие вещества общеядовитого действия 173
4.4.1. Мышьяковистый водород 174
4.4.2. Фосфористый водород 175
4.4.3. Окись углерода 176
Глава 5. Отравляющие вещества удушающего действия 178
5.1. Общая характеристика . . . . . —
5.2. Вещество CG . . . . . —
5.2.1. Токсические свойства 179
5.2.2. Физические свойства 181
5.2.3. Химические свойства . . . . . —
5.2.4. Получение CG 185
5.2.5. Защита от CG . . . . . —
5.3. Другие вещества удушающего действия 186
5.3.1. Дифосген . . . . . —
5.3.2. Фториды хлора и серы 188
Глава 6. Психотропные вещества (инкапаситанты) . . . 190
6.1. Общая характеристика . . . . . —
6.2. Вещество BZ 192
6.3. Вещество LSD 196
6.4. Другие инкапаситанты 200
Глава 7. Раздражающие вещества (ирританты) 202
7.1. Общая характеристика . . . . . —
7.2. Вещество CS 204
7.3. Вещество CR 209
7.4. Другие вещества раздражающего действия . . . 211
7.4.1. Вещество PS . . . . . —
7.4.2. Вещество CN 214

Стр.

7.4.3. Вещество DM 217
7.4.4. Арсины раздражающего действия 220
7.4.5. Природные раздражающие вещества и их синтетические аналоги 223
Глава 8. Бинарные системы химического оружия . . . 226
8.1. Общая характеристика . . . . . —
8.2. Требования к реакциям в бинарных боеприпасах . . 228
8.3. Компоненты снаряжения GB-2 и GD-2 229
8.4. Компоненты снаряжения VX-2 232
8.5. Оценка бинарных систем химического оружия . . . 235
Глава 9. Токсины 239
9.1. Общая характеристика . . . . . —
9.2. Классификация токсинов 241
9.3. Особенности строения и свойств токсинов 243
9.4. Ботулинические токсины и вещество XR 248
9.5. Стафилококковые энтеротоксины и вещество PG . . 254
9.6. Оценка токсинов 258
Заключение 261
Рекомендуемая литература 264
Предметный указатель 265
Указатель иностранных сокращений 267

ОТРАВЛЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Художник *В. В. Васильев*
Художественный редактор *А. Я. Салтанов*
Технический редактор *А. А. Перескокова*
Корректор *Н. А. Казакова*

ИБ № 3547

Сдано в набор 19.12.89. Подписано в печать 10.07.90. Г-40570.
Формат 84×108/32. Бумага тип. № 2. Гарн. об. нов. Печать высокая.
Печ. л. 8½. Усл. печ. л. 14,28. Усл. кр.-отт. 15,02. Уч.-изд. л. 14,22.
Изд. № 14/3697. Тираж 100 000 экз. Зак. 909. Цена 90 к.

Воениздат, 103160, Москва, К-160.
1-я типография Воениздата.
103006, Москва, К-6, проезд Скворцова-Степанова, дом 9.